



**Liliana Sofia
Carvalho Tomé**

**Preparação e avaliação da permeabilidade de
substratos de celulose modificados**



**Liliana Sofia
Carvalho Tomé**

**Preparação e avaliação da permeabilidade de
substratos de celulose modificados**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Materiais Derivados de Recursos Renováveis, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Isabel M. Marrucho, professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e da Doutora Carmen Freire, Investigadora Auxiliar do CICECO e do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho ao meu pai...

“Continuo, sempre que preciso,
a juntar a minha à tua voz.
A força não sou só eu,
a força somos nós!”

o júri

presidente

Prof. Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre

Professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Nelson Simões Oliveira

Equiparado a professor adjunto da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria

Prof. Doutora Isabel Maria Delgado Jana Marrucho Ferreira

Professora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Carmen Sofia Rocha Freire

Investigadora auxiliar da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Quero agradecer às minhas orientadoras, Prof. Doutora Isabel M. Marrucho e Doutora Carmen Freire, por me terem proporcionado a oportunidade de desenvolver este trabalho, por acreditarem e confiarem em mim e nas minhas capacidades, por aturarem e compreenderem os meus desesperos e a minha personalidade por vezes demasiado agitada e emotiva. Agradeço também a excelente orientação científica, o apoio, o incentivo e a disponibilidade constante.

Ao Prof. Doutor Alessandro Gandini e ao Prof. Doutor Armando Silvestre agradeço as sugestões e a disponibilidade que sempre demonstraram para discussão e esclarecimento de dúvidas, melhorando sem dúvida alguma a realização deste trabalho.

A todos os meus colegas de laboratório do grupo de investigação de Materiais Macromoleculares e Lenhocelulósicos agradeço a boa convivência, os momentos passados na malaqueira e as conversas que acabavam sempre com uma gargalhada daquelas, assim como o apoio e a colaboração dispensada ao longo de todo este trabalho.

A todos os meus colegas do grupo de investigação PATH agradeço o convívio diário, a boa disposição constante e as risadas sempre acompanhadas de um saboroso lanche. Especialmente, quero agradecer à Ana Caço pela amizade, carinho e “mimos”, compreensão e atenção dada em tantas situações, e à Carla Gonçalves... não sei por onde começar... não tenho palavras que cheguem para lhe agradecer o apoio e a disponibilidade no acompanhamento deste trabalho, assim como a confiança e a amizade demonstrada, enfim... a imensa paciência! Muito obrigada às duas por me apoiarem e encorajaram a levantar a cabeça sempre que sentia que as coisas não corriam bem, por aturarem as minhas revoltas, por me ajudarem a crescer e a aprender a saber viver da melhor forma diariamente.

Agradeço a todos os meus amigos que me acompanharam neste percurso, em especial à Mónica, por me ouvir, compreender e me deixar partilhar com ela as minhas alegrias e o meu stress e também por fazer da sua casa a minha pensão preferida, muito obrigada por tudo!

Agradeço ao Arlindo, não só por tudo o que significa para mim, mas também pelo amor, carinho, apoio incondicional, paciência, compreensão, entusiasmo e força que sempre me transmitiu.

Quero também agradecer à minha família, mano, mana, cunhado, sobrinha, mas especialmente à minha mãe, por tudo o que fizeram por mim. Muito obrigada por me chamarem à razão sempre que foi preciso, por confiarem e acreditarem que eu iria conseguir, estivéssemos a viver um bom ou um mau momento. Vocês são o meu apoio a todos os níveis (“A força não sou só eu, a força somos nós!”).

palavras-chave

Polímeros biodegradáveis; filmes de celofane; celulose bacteriana; modificação química; ácidos gordos; permeabilidade a vapor de água, dióxido de carbono e oxigénio

resumo

O presente trabalho tem como principal objectivo a modificação química heterogénea controlada de dois substratos celulósicos, celofane e celulose bacteriana, com derivados de ácidos gordos (cloretos de hexanoílo e dodecanoílo) de modo a aumentar o carácter hidrofóbico destes substratos e consequentemente o seu leque de aplicações.

Para esterificar os substratos celulósicos sem que ocorra degradação dos mesmos foi necessário otimizar as condições de tempo e temperatura de reacção, verificando-se que as condições mais adequadas são: 30 min a 80°C para os filmes de celofane com cloreto de hexanoílo, 50 min a 80°C para os filmes de celofane com cloreto de dodecanoílo, e 50 min a 115°C para a celulose bacteriana com cloreto de hexanoílo.

A ocorrência da modificação química foi confirmada por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR), Análise Elementar (EA) e determinação de ângulos de contacto. A Análise Termogravimétrica (TGA) indicou que os substratos celulósicos esterificados são menos estáveis que os não esterificados, apesar da modificação ter ocorrido essencialmente à superfície, como comprovado pelos baixos graus de substituição e pela preservação do padrão de difracção de Raio-X típico dos substratos não modificados.

A permeabilidade ao vapor de água (WVP) dos substratos celulósicos modificados com os derivados de ácidos gordos diminui consideravelmente em relação aos não modificados, o que também comprova o aumento da hidrofobicidade após a modificação. A WVP do celofane não modificado e do celofane modificado com cloreto de hexanoílo aumenta com o aumento da humidade relativa, não existindo no entanto uma relação monótona.

A avaliação da permeabilidade aos gases, medida através do método de “*time-lag*”, demonstrou que a modificação química superficial do celofane com cloreto de hexanoílo não influencia a permeabilidade ao dióxido de carbono, em condições de 0% de humidade relativa, sendo o seu valor muito reduzido. Não se observou diferença entre permeabilidade ao oxigénio relativamente à permeabilidade ao dióxido de carbono para celofane esterificado com cloretos de hexanoílo.

Este trabalho permitiu demonstrar que a modificação química heterogénea controlada do celofane e da celulose bacteriana com derivados de ácidos gordos, representa um exemplo interessante de preparação de novos materiais poliméricos biodegradáveis, obtidos a partir de fontes renováveis, para possíveis aplicações na indústria de embalagem alimentar.

keywords

Biodegradable polymers; cellophane films; bacterial cellulose; chemical modification; fatty acids; water vapor, carbon dioxide and oxygen permeability.

abstract

The main objective of the present work is to study the controlled heterogeneous chemical modification of two cellulose substrates, cellophane and bacterial cellulose, with fatty acid derivatives (hexanoyl chlorides and dodecanoyl), in order to increase their hydrophobic character and consequently their range of applications.

To esterify the cellulose substrates without degradation it was necessary to optimize the time and temperature reaction conditions. The most adequate conditions found are 30 mins at 80°C for cellophane film with hexanoyl chloride: 50 mins at 80°C for cellophane film with dodecanoyl chloride and 50 mins at 115°C for bacterial cellulose with hexanoyl chloride.

The chemical modification was followed by FTIR-ATR spectroscopy, elemental analyses (EA) and contact angles measurements. The Thermogravimetric Analysis (TGA) showed that the esterified cellulose substrates are less stable than the non-esterified ones, even though the modification occurred only at surface, fact that has been proved by the low substitution degree and by the unchanged pattern of x-ray diffraction of the non-modified substrates.

As expected, the permeability to water vapour (WVP) of the modified cellulose substrates with fatty acids derivatives decreases considerably in relation to the non-modified, confirming the increase of the hydrophobicity after the modification. The WVP of non-modified cellophane and modified with hexanoyl chloride increases with the relative humidity (RH) content, in a non-continuous manner.

The permeability of gases measured with the time-lag method indicated that the superficial chemical modification of the cellophane with hexanoyl chloride does not influence its permeability to carbon dioxide at 0% of RH and its value is very low. Furthermore, no difference was found between the permeability to oxygen and carbon dioxide for esterified cellophane with hexanoyl chlorides.

In conclusion, this research shows that the controlled heterogeneous chemical modification of the cellophane and bacterial cellulose with fatty acid derivatives is an interesting example of preparation of new biodegradable polymeric materials obtained from renewable resources, for possible application in the food packaging industry.

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

%C	Percentagem de carbono
%H	Percentagem de hidrogénio
%HR	Percentagem de humidade relativa
γ^d	Componente dispersiva da energia de superfície
γ^p	Componente polar da energia de superfície
γ_l^d	Componente dispersiva do líquido
γ_l^p	Componente polar do líquido
γ_s^d	Componente dispersiva do sólido
γ_s^p	Componente polar do sólido
γ_s	Energia de superfície do sólido
γ_{sv}	Energia interfacial sólido-vapor
γ_{sl}	Energia interfacial sólido-líquido
γ_{lv}	Energia interfacial líquido-vapor
θ	Ângulo de contacto
A	Área
AGU	Unidade de anidrogucose
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais
ATR	Reflectância Total Atenuada
c	Concentração
c_1	Concentração no lado de cima da membrana
c_2	Concentração no lado de baixo da membrana
C_6	Ácido hexanóico (ou n-capróico)
C_{12}	Ácido dodecanóico
C_{18}	Ácido octadecanóico
C_{22}	Ácido docosanóico
CB	Celulose Bacteriana
Cel	Filme de celofane
CelB	Substrato de celulose bacteriana
CelBC ₆	Substrato de celulose bacteriana modificado com cloretos de hexanoílo
CelC ₆	Filme de celofane modificado com cloreto de hexanoílo
CelC ₁₂	Filme de celofane modificado com cloreto de dodecanoílo
CS ₂	Dissulfureto de carbono
CV	Celulose vegetal
D	Difusão
D ^a	Depósito da alimentação
D ^p	Depósito do permeado
DMA	N,N-dimetilacetamida
DMI	N,N-dimetilimidazole
DS	Grau de substituição
EA	Análise Elementar
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GP	Grau de polimerização
J	Fluxo
ℓ	Espessura da membrana
L	“time-lag”

NMMO	<i>N</i> -óxido de <i>N</i> -metilmorfolina
p	Pressão
p ₁	Pressão no lado de cima da membrana
p ₂	Pressão no lado de baixo da membrana
P	Permeabilidade
PE	Polietileno
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PHA	Poli-hidroxialcanoatos
PHB	Poli-hidroxibutirato
PHBV	Poli(hidroxibutirato- <i>co</i> -hidroxivalerato)
PS	Poliestireno
PVC	Poli(cloreto de vinilo)
Q	Quantidade total de gás ou vapor
R	Constante dos gases ideais
R ²	Coefficiente de correlação
S	Solubilidade
SEM	Microscopia Electrónica de Varrimento
STP	Pressão e temperatura padrão
t	tempo
T	Temperatura
Td ₁	Temperatura de decomposição do primeiro passo de degradação
Td ₂	Temperatura de decomposição do segundo passo de degradação
Td _i	Temperatura de decomposição inicial
TGA	Termogravimetria
V	Volume
WVP	Permeabilidade ao vapor de água
WVTR	Taxa de transmissão de vapor de água
XRD	Difracção de Raio-X

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Celulose.....	5
1.1.1	Vias biossintéticas	5
1.1.2	Estrutura molecular	6
1.1.3	Estrutura morfológica da parede celular das plantas	7
1.1.4	Estrutura cristalina.....	8
1.1.5	Celulose Bacteriana.....	11
1.2	Modificação Química da Celulose	15
1.2.1	Ésteres e éteres de celulose.....	16
1.2.2	Produtos obtidos a partir de celulose regenerada – Celofane	21
1.3	Filmes e revestimentos para embalagens alimentares	25
1.3.1	Permeabilidade	27
2	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
2.1	Modificação química heterogénea controlada dos substratos celulósicos com ácidos gordos	33
2.1.1	Modificação e caracterização dos filmes de celofane	33
2.1.1.1	Caracterização dos filmes de celofane por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	33
2.1.1.2	Determinação dos graus de substituição (DS) dos filmes de celofane	37
2.1.1.3	Determinação dos ângulos de contacto e das energias de superfície dos filmes de celofane.....	38
2.1.1.4	Análise Termogravimétrica (TGA) dos filmes de celofane.....	40
2.1.1.5	Espectroscopia de Difracção de Raios-X (XRD) dos filmes de celofane.....	42
2.1.2	Modificação e caracterização da celulose bacteriana	44
2.1.2.1	Caracterização da celulose bacteriana por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	44
2.1.2.2	Determinação dos graus de substituição (DS) da celulose bacteriana.....	47
2.1.2.3	Determinação dos ângulos de contacto e das energias de superfície da celulose bacteriana.....	48

2.1.2.4	Análise Termogravimétrica (TGA) da celulose bacteriana	49
2.1.2.5	Espectroscopia de Difracção de Raios-X (XRD) da celulose bacteriana	51
2.2	Determinação da permeabilidade	53
2.2.1	Permeabilidade ao vapor de água (WVP).....	53
2.2.2	Permeabilidade ao oxigénio e dióxido de carbono.....	61
3	CONCLUSÕES FINAIS E TRABALHO FUTURO	65
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	69
4.1	Materiais e solventes.....	69
4.2	Modificação química heterogénea controlada dos substratos celulósicos com ácidos gordos	70
4.2.1	Preparação de cloretos de ácidos	70
4.2.2	Reacção de esterificação.....	71
4.3	Técnicas de caracterização.....	72
4.3.1	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)	72
4.3.2	Determinação dos graus de substituição (DS): Análise Elementar (EA)	72
4.3.3	Determinação das energias de superfície: Ângulos de Contacto.....	72
4.3.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	74
4.3.5	Espectroscopia de Difracção de Raios-X (XRD)	74
4.4	Determinação da permeabilidade	75
4.4.1	Permeabilidade ao vapor de água (WVP).....	75
4.4.2	Permeabilidade ao oxigénio e dióxido de carbono.....	77
5	REFERÊNCIAS.....	81

1 INTRODUÇÃO

Desde o início do século XX que os produtos petroquímicos contribuíram bastante para o desenvolvimento mundial, não só como fonte de energia mas também de muitos outros produtos finais. No entanto, esses produtos essenciais à qualidade de vida da sociedade moderna, como é o caso das embalagens descartáveis, revelaram-se uma fonte crescente de poluição. Actualmente, a maior parte das embalagens são produzidas a partir de polímeros sintéticos que não são biodegradáveis. Nomeadamente as embalagens descartáveis de produtos alimentares com tempo de prateleira relativamente curto, como é o caso das frutas e legumes, assumem um papel de destaque nesta espiral crescente de poluição, pois para a sua produção são utilizados materiais com tempo de vida longo, o que não se justifica neste tipo de aplicação. Neste momento, as embalagens utilizadas para embalar alimentos, representam cerca de 40% dos resíduos sólidos urbanos da União Europeia, o que provoca um enorme problema em termos de poluição ambiental devido à incapacidade da maioria dos aterros municipais [1].

Além da preocupação existente em relação à preservação dos sistemas ecológicos, surge também o problema da previsível escassez do petróleo. O aumento da população mundial e o desenvolvimento da sociedade moderna ocasionou um consumo excessivo de petróleo, prevendo-se que no espaço de algumas décadas as reservas mundiais ainda existentes acabem por desaparecer ou não seja viável a sua exploração. Por outro lado, existem ainda factores geográficos e socio-políticos que também influenciam fortemente o preço do petróleo. Consequentemente, a comunidade científica tem vindo a ser pressionada, por parte da indústria e dos consumidores em geral, no sentido do desenvolvimento de novos materiais que desempenhem as suas funções de forma tão ou mais eficaz que os produtos baseados no petróleo, mas que sejam auto-sustentáveis e/ou biodegradáveis, ou pelo menos recicláveis.

Uma das direcções encontradas para tentar solucionar este e outros problemas derivados da crescente actividade petroquímica, passa pela chamada “química verde”, também designada de “química limpa” ou ainda “química auto-sustentável” [2]. Este novo paradigma consiste na substituição de produtos e processos químicos que geram problemas ambientais por alternativas menos poluentes ou até mesmo não poluentes. No caso das embalagens de tempo de vida curto, a solução pode passar, obviamente, pela utilização de matérias-primas obtidas a partir de fontes renováveis [2]. Para a indústria de produção de embalagens, a obtenção de filmes e revestimentos a partir de polímeros biodegradáveis pode vir a ser uma solução, já que assim é possível obter sistemas de embalagem alternativos, sem custos ambientais.

A maioria dos polímeros sintéticos utilizados no nosso quotidiano, como por exemplo o poli(tereftalato de etileno) (PET), o polietileno (PE), o poliestireno (PS) e o poli(cloreto de vinilo) (PVC), não são biodegradáveis, pois são inertes face aos microorganismos. Desta forma, a utilização de materiais sintéticos deve ser efectuada de forma criteriosa em aplicações com tempo de vida elevado e os produtos devem ser desenhados de forma a possibilitar a sua reutilização, ou seja, que no seu fim de vida possam ser encaminhados para a reciclagem. Contudo, a reciclagem ainda apresenta custos elevados em comparação com os custos de processamento do polímero original. Quanto à recolha e separação prévia dos polímeros, esta continua a ter uma taxa de sucesso relativamente baixa.

Os polímeros biodegradáveis são polímeros que se degradam na presença de microorganismos específicos, em determinadas condições de temperatura e humidade. Para que um polímero seja degradável é necessário que existam ligações hidrolisáveis e/ou oxidáveis ao longo da cadeia polimérica, o que não acontece na maior parte dos polímeros sintéticos [3]. Os polímeros biodegradáveis podem dividir-se em duas grandes famílias, os poliésteres biodegradáveis e os agro-polímeros, como se pode observar na Figura 1.1, onde é apresentada a classificação baseada na proposta de Avérous [3].

Os poliésteres biodegradáveis dividem-se em três grupos diferentes, de acordo com o processo de produção: os poli-hidroxialcanoatos (PHA), produzidos por microorganismos; os polilactídeos, produzidos por via biotecnológica; e os provenientes da indústria petroquímica, como as policaprolactonas e as poliesteramidas.

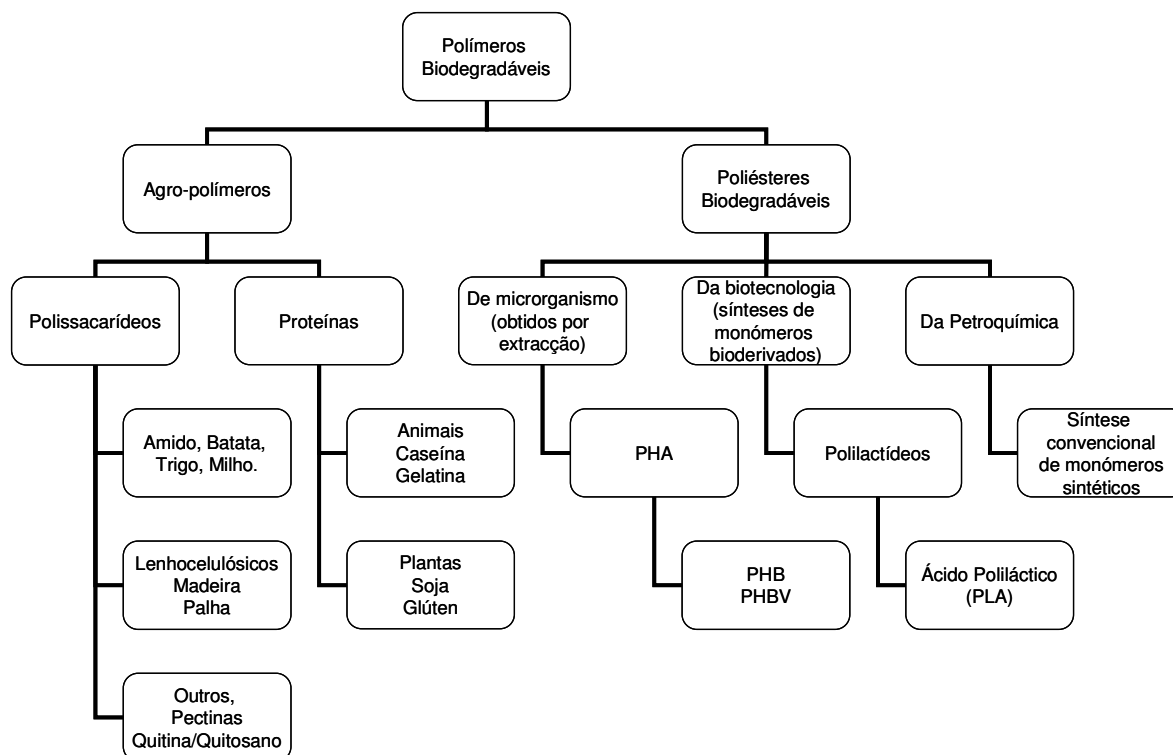


Figura 1.1 – Classificação de polímeros biodegradáveis segundo Avérous [3].

Os agro-polímeros são produtos da biomassa, materiais de origem biológica nos quais se destacam dois grupos, os polissacarídeos e as proteínas. Dentro do grupo dos polissacarídeos, existe uma grande variedade de produtos baseados essencialmente em amido, materiais lenhocelulósicos e quitina/quitosano. A celulose bacteriana também se insere no grupo dos polissacarídeos, no entanto é produzida através da acção de microorganismos. Dentro do grupo das proteínas, destacam-se os polímeros de origem animal, como a caseína, e vegetal, como o glúten.

Os polímeros biodegradáveis do futuro, poderão também ser produzidos a partir do petróleo, mas os polímeros produzidos a partir de fontes renováveis terão certamente um papel primordial quer devido à sua sustentabilidade, quer devido ao facto de muitos deles derivarem de resíduos de outros processos agro-industriais. Outro aspecto bastante atractivo da utilização de materiais provenientes da biomassa é o facto de que, no final do seu ciclo de vida, quando compostados ou queimados, geram dióxido de carbono (CO_2), em quantidades equivalentes às que são necessárias para o crescimento das plantas, o que se traduz num impacto ambiental positivo. Já a combustão de produtos derivados de

fontes fósseis liberta quantidades consideráveis de CO₂ para a atmosfera, contribuindo para o efeito de estufa, e consequentemente para as alterações climáticas a que o mundo tem vindo a assistir.

Sendo assim, a biomassa vegetal e animal, resultante das actividades agrícolas, florestais e agro-alimentares, constitui uma alternativa sustentável, de novos materiais, produtos químicos e energia. Deste modo, será possível diminuir a nossa dependência dos materiais derivados do petróleo e, simultaneamente, minimizar o impacto ambiental decorrente do seu uso.

Por exemplo a celulose, o polímero natural mais abundante, é desde há muito tempo usada como material de construção, fibra têxtil natural ou na forma de papel. Por outro lado, também é um material de partida muito versátil. Após modificação química, adquire propriedades diferentes, e consequentemente, pode ter uma vasta gama de aplicações tais como em revestimentos, sistemas de libertação controlada, aditivos em tintas, vernizes, plásticos e compósitos [4].

Devido à sua grande abundância e principalmente devido às suas propriedades, a celulose é assim um material capaz de dar resposta à crescente procura de novos produtos ecológicos e biocompatíveis. No presente trabalho utilizaram-se como matérias-primas dois substratos celulósicos, o celofane (filme de celulose regenerada) e a celulose bacteriana, com os seguintes objectivos:

- Modificar a superfície destes materiais com reagentes capazes de lhes atribuir um carácter hidrofóbico;
- Testar, desenvolver e otimizar a modificação química destes materiais com ácidos gordos, hexanóico (C₆) e dodecanóico (C₁₂), em condições heterogéneas, usando o sistema celulose/cloreto de ácido/piridina;
- Avaliar o impacto da modificação química nas propriedades físico-químicas e de superfície com vista à sua aplicação em novos materiais de embalagens alimentares.
- Avaliar o efeito da modificação na permeabilidade destes materiais a vapor de água, oxigénio e dióxido de carbono.

1.1 Celulose

A celulose é o componente maioritário da parede celular das fibras vegetais, representando no caso da madeira 40-50% da sua matéria seca [5, 6]. É, sem dúvida, a matéria-prima natural mais abundante, são produzidas cerca de 1.5×10^{12} toneladas por ano a nível mundial [4].

1.1.1 Vias biossintéticas

Industrialmente, a celulose é isolada essencialmente a partir de fontes vegetais, da madeira das árvores como o pinho, o eucalipto ou o abeto, e de plantas anuais. Na madeira, material compósito natural, a celulose existe embebida numa matriz de lenhina e de outros polissacarídeos (hemiceluloses) e para ser isolada sofre inúmeros processos químicos de separação e purificação. No entanto, é a partir do algodão que se obtém a forma vegetal mais pura de celulose, pois o algodão é constituído por cerca de 99,8% deste polissacarídeo. A celulose também pode ser produzida extracelularmente por bactérias não patogénicas, como por exemplo a *Acetobacter xylinum* [4], como será abordado em maior detalhe no tópico 1.1.5. Na Figura 1.2 são apresentadas as duas formas de obter celulose.

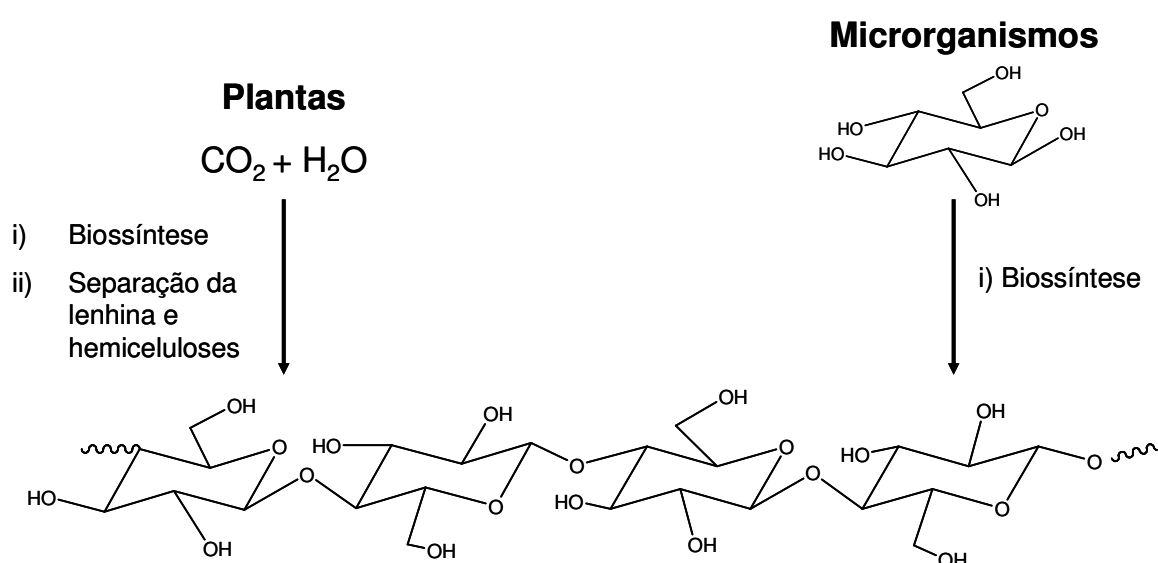


Figura 1.2 – Esquema representativo das duas formas de obter celulose [7].

1.1.2 Estrutura molecular

A celulose é um homopolímero linear, constituído por unidades de β -D-glucopirranose que se encontram unidas por ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$ (Figura 1.3) [4]. Geralmente, na cadeia de celulose, estas unidades assumem a conformação em cadeira 4C_1 . Neste tipo de conformação, os grupos -OH e -CH₂OH e as ligações glicosídicas assumem posições equatoriais e os átomos de hidrogénio ocupam as posições axiais. A unidade estrutural da celulose, a celobiose, é formada por duas unidades de β -D-glucopirranose com um ângulo de disposição entre elas de 180° [5].

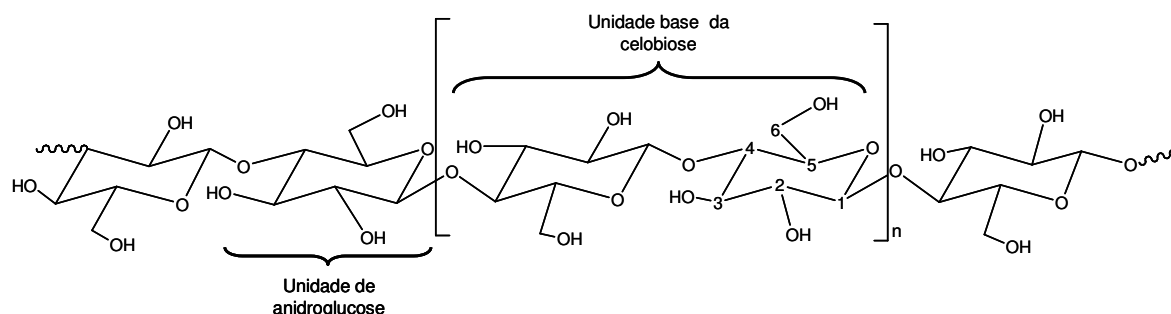


Figura 1.3 – Estrutura molecular da celulose [4].

As propriedades hidrofílicas da celulose devem-se aos grupos hidroxila (OH) que se encontram em posição equatorial no tipo de conformação adoptada pelo anel glicopiranosídico, o que provoca a formação de um local hidrofílico paralelo ao plano do anel. Por outro lado, os grupos CH estão ligados em posição axial a outro anel de glicopirranose, o que origina um local hidrofóbico perpendicular ao plano do anel [8].

O grau de polimerização (GP) de uma cadeia de celulose é definido como o número de unidades de anidroglicose (AGU) ligadas entre si por ligações glicosídicas. A celulose nativa pode ter graus de polimerização até 10000, dependendo da sua origem. No caso da pasta celulósica, o grau de polimerização da celulose depende do método de isolamento usado e atinge normalmente valores entre 600 e 1200 [4, 5].

Ao longo das cadeias de celulose existem três grupos hidroxila livres por cada unidade de anidroglicose, nas posições C₂, C₃ e C₆, como é possível verificar na Figura 1.3. Este grupos actuam como centros activos que podem interagir entre si, através da formação de ligações por pontes de hidrogénio. Estas ligações podem ser intramoleculares,

se ocorrem entre grupos hidroxilo da mesma molécula ou, intermoleculares se ocorrem entre grupos hidroxilo de cadeias de celulose diferentes [4]. Através da realização de análises espectroscópicas foi demonstrado que as pontes de hidrogénio intramoleculares ocorrem entre o grupo hidroxilo do C₃ de uma AGU e o oxigénio do anel glicopiranosídico da AGU adjacente na cadeia, e entre o grupo hidroxilo do C₆ e o grupo hidroxilo do C₂ de uma unidade de glucose vizinha [4, 8].

1.1.3 Estrutura morfológica da parede celular das plantas

As ligações por pontes de hidrogénio estabelecidas entre as cadeias de celulose são responsáveis pela formação de fibrilas elementares, nas quais existem zonas cristalinas alternadas com zonas amorfas. As fibrilas elementares agregam-se formando microfibrilas e macrofibrilas que por sua vez se ligam e constituem fibras de celulose [4, 5]. Na Figura 1.4 é apresentado um esquema da organização da celulose na parede celular das plantas.

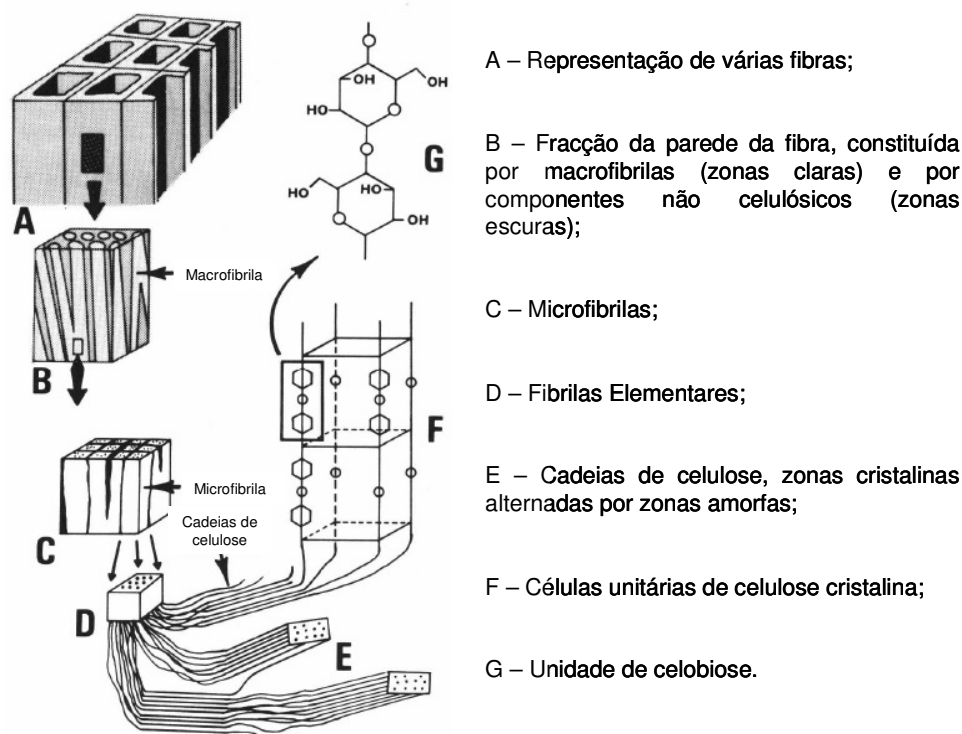


Figura 1.4 – Esquema representativo da organização das cadeias de celulose das plantas.

Devido à sua estrutura fibrosa, resultante das fortes ligações por pontes de hidrogénio inter e intra-moleculares, a celulose possui uma elevada resistência mecânica e é insolúvel em água e na maior parte dos solventes [9].

Visto que a ordenação das macromoléculas nas fibras de celulose não é uniforme, ao longo da sua estrutura, a sua reactividade depende do factor acessibilidade. As fibras de celulose exibem zonas cristalinas, responsáveis pela rigidez, densidade e resistência à tracção e, zonas amorfas, nas quais as reacções decorrem mais rapidamente, por serem zonas de maior desordem e onde os grupos hidroxilo se encontram mais acessíveis. Então, para promover reacções com a celulose é comum eliminar algumas das ligações interfibrilares. A celulose pode sofrer processos de intumescimento inter e intrafibrilar, que conduzem a um aumento do peso e do volume do material [4, 10].

1.1.4 Estrutura cristalina

A estrutura cristalina da celulose nativa (celulose I) está representada na Figura 1.5. Esta estrutura foi determinada por difracção de Raios-X e pode ser descrita como uma célula unitária monoclinica que contém quatro resíduos de D-glucose [4, 5].

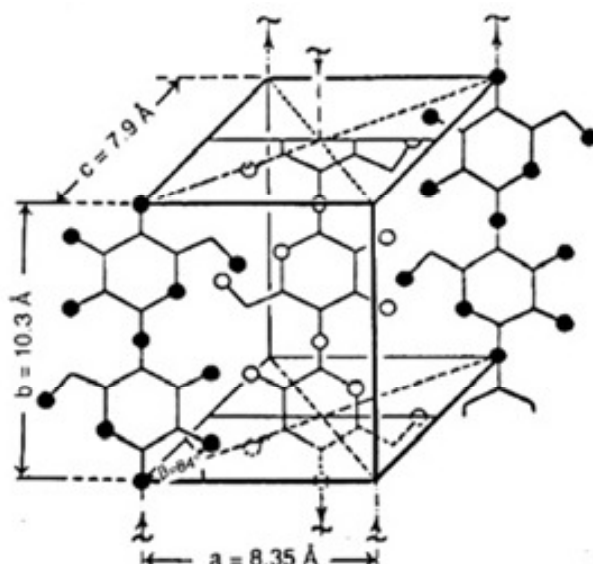


Figura 1.5 – Célula unitária da celulose nativa (celulose I) [4].

O grau de cristalinidade da celulose varia consoante a sua origem e o seu pré-tratamento e, é definido como a proporção relativa de polímero com zonas altamente ordenadas.

A orientação das cadeias de celulose na célula unitária é ainda hoje objecto de discussão. Meyer-Misch sugerem uma orientação antiparalela, como se pode ver representado na Figura 1.5. No entanto, a maioria dos autores propõem uma orientação paralela [4].

Como já foi referido, devido à sua estrutura macromolecular, o estado sólido da celulose contém zonas cristalinas e zonas amorfas. A célula unitária da celulose nativa (celulose I) contém duas cadeias de celulose com orientação paralela, como se pode observar na projecção ao longo do plano a - c representada na Figura 1.6.

As cadeias de celulose formam camadas cristalinas no plano a - c através do estabelecimento de ligações por pontes de hidrogénio. No entanto, entre estas camadas cristalinas, na direcção do eixo b , não se formam ligações por pontes de hidrogénio, existindo apenas ligações de van der Waals [5].

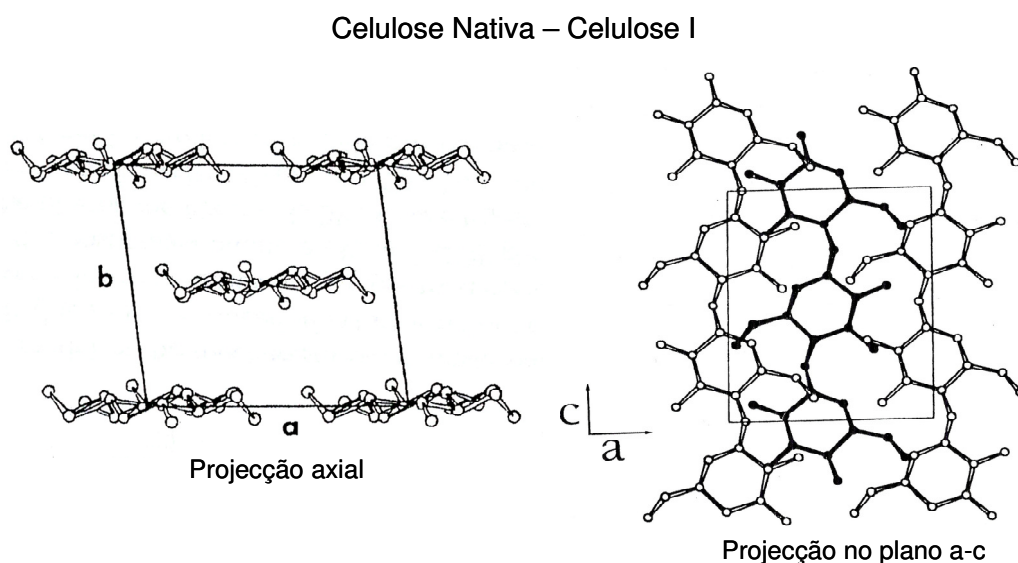


Figura 1.6 – Esquema da estrutura da célula unitária da celulose I: projecção axial ao longo do plano a - b e projecção ao longo do plano a - c [5].

A celulose nativa existe sob duas formas cristalinas diferentes de celulose I ($I\alpha$ e $I\beta$) que podem ser encontradas lado a lado. A razão entre $I\alpha$ e $I\beta$ depende da origem da celulose [9].

A celulose pode ocorrer ainda noutras formas cristalinas, mas de todos os polimorfos destaca-se a celulose II (celulose regenerada), porque é a mais estável e a de maior relevância técnica [9]. A célula unitária monoclinica da celulose regenerada é mais inclinada do que a da celulose I e contém duas cadeias de celulose com orientação antiparalela, como se pode verificar na projecção ao longo do plano a - c representada na Figura 1.7.

Celulose Regenerada – Celulose II

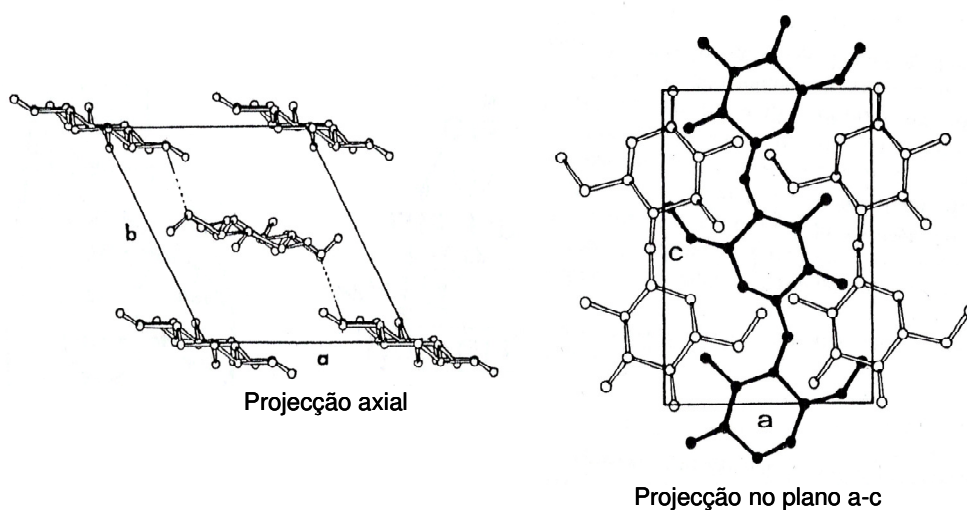


Figura 1.7 – Esquema da estrutura da célula unitária da celulose II: projecção axial ao longo do plano a - b e projecção ao longo do plano a - c [5].

No sistema cristalino da celulose regenerada há um aumento da quantidade de ligações por pontes de hidrogénio intermoleculares comparativamente com o sistema cristalino da celulose nativa. Tal como na celulose I, existem ligações de hidrogénio entre as cadeias de celulose no plano a - c , formando assim camadas cristalinas. No entanto, na estrutura cristalina da celulose II existem também ligações de hidrogénio entre camadas cristalinas, na direcção do eixo b [5].

A celulose regenerada pode ser obtida a partir da celulose I, por tratamento com hidróxido de sódio aquoso ou por dissolução e subsequente precipitação/regeneração. Dependendo da temperatura, da carga mecânica, das quantidades do agente alcalino e da água, é possível converter celulose I em várias formas cristalinas que se transformam em “celulose hidratada” durante a fase da lavagem, sendo obtida a celulose II depois de um

processo de secagem. A forma como as cadeias de celulose transitam do arranjo paralelo da celulose I para a orientação antiparalela da celulose II, sem que haja uma dispersão intermédia das moléculas de celulose ainda não é completamente conhecida [9]. Devido ao aumento da densidade das ligações por pontes de hidrogénio, a celulose regenerada é termodinamicamente mais estável e não pode ser reconvertida novamente em celulose I [4].

Para além destas duas estruturas (I e II), a celulose pode ainda adoptar outras formas cristalinas como é o caso da celulose III e IV, que sofrem alteração das dimensões dos eixos a e c e dos ângulos entre eles, mas para qualquer uma das modificações cristalinas o eixo ao longo da fibra (eixo c) não sofre alterações dimensionais [4, 5].

1.1.5 Celulose Bacteriana

Como já foi referido anteriormente, a principal fonte de celulose são as plantas. No entanto, existem diferentes tipos de microorganismos que também biosintetizam celulose, tais como os fungos (*Saprolegnia*) e as bactérias (*Acetobacter*, *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Agrobacterium*, *Pseudomonas*, *Rhizobium*, *Sarcina*, *Alcaligenes*, *Zoogloea*). Todos estes microorganismos produzem extracelularmente celulose com elevada pureza [7, 9]. Devido à sua estrutura supramolecular específica, muitas destas formas de celulose microbiana e em particular a celulose bacteriana, são usadas como substâncias modelo para desenvolver estudos sobre estrutura, cristalinidade e reactividade [11].

Graças à investigação sistemática e exaustiva das últimas décadas, actualmente já existe um extenso conhecimento sobre a biossíntese, formação e estrutura da celulose bacteriana (CB) [9], o que tem permitido o desenvolvimento de novos produtos inovadores e com aplicações diversas [7, 12, 13]. A obtenção de celulose pura no laboratório através de culturas bacterianas é, sem dúvida, muito interessante e atraente porque através do controlo das condições de cultivo é possível manipular propriedades importantes, como a massa molar, a distribuição de massa molar, a estrutura supramolecular e também o decurso da biogénese [9].

Entre as bactérias produtoras de celulose, a *Acetobacter xylinum* é uma das mais usadas e estudadas. Estas bactérias são gram-negativas, estritamente aeróbias e sintetizam

cadeias de celulose ligeiramente curvadas. Esta celulose é produzida extracelularmente na forma de uma película (biofilme ou manta), o que facilita o seu isolamento como material. As *Acetobacter xylinum* podem ser encontradas em frutas, vegetais e em produtos derivados destes [7, 9, 12]. Na Figura 1.8 é apresentada uma imagem de Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) da rede tridimensional de celulose bacteriana produzida por *Acetobacter xylinum*, onde podem também ser visualizadas as células bacterianas e também é apresentada uma fotografia de uma manta de celulose bacteriana hidratada.

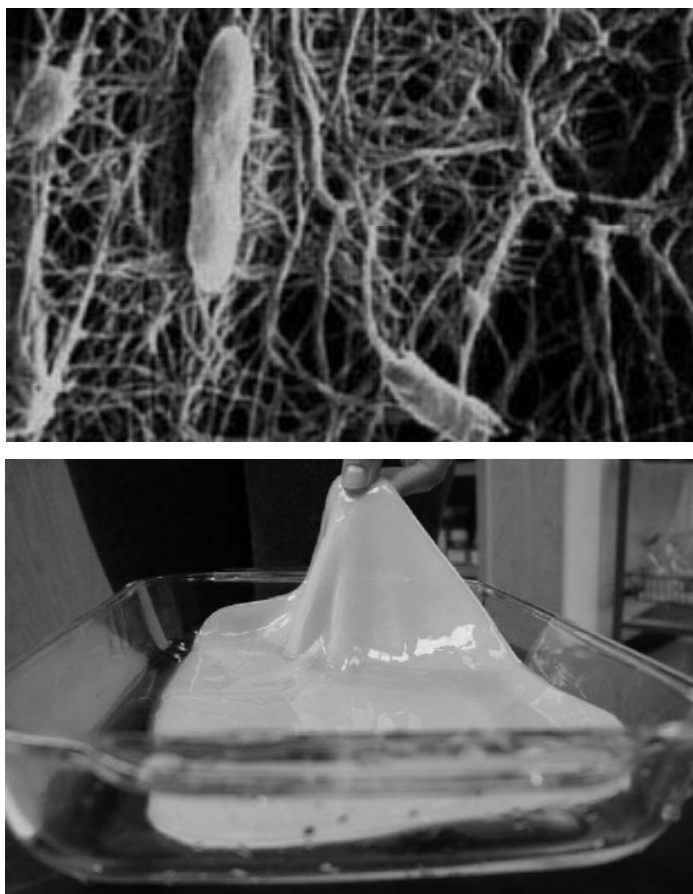


Figura 1.8 – Imagem de SEM da rede de celulose bacteriana produzida pela *Acetobacter xylinum* [14] e fotografia de uma manta de celulose bacteriana hidratada [12].

A celulose bacteriana é essencialmente caracterizada por ter uma estrutura cristalina na forma de rede tridimensional, onde as cadeias de celulose se agrupam por ligações por pontes de hidrogénio e formam nano e microfibrilas [13]. Na Figura 1.9 é feita uma representação esquemática das microfibrilas de celulose bacteriana (CB) em comparação com as de celulose vegetal (CV).

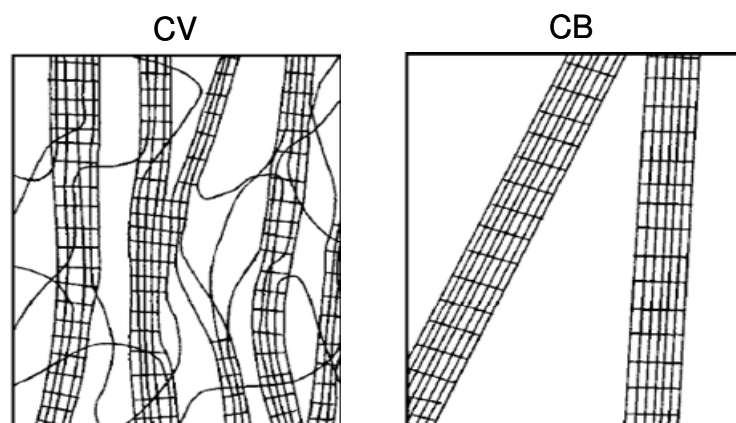


Figura 1.9 – Representação esquemática das microfibrilas de CV e CB [13].

Em termos morfológicos a celulose bacteriana é bastante diferente da celulose vegetal, embora em termos de estrutura molecular sejam idênticas. Os graus de polimerização e de cristalinidade da celulose bacteriana são elevados, com valores entre 2000 e 8000 e 60 e 90%, respectivamente [9]. A celulose bacteriana é também caracterizada por ter uma elevada pureza (não tem nenhuma associação com hemiceluloses e lenhina como no caso da celulose vegetal) e um elevado grau de hidratação (igual ou superior a 90%). Depois de seca, a celulose bacteriana apresenta uma área superficial muito elevada e adquire propriedades mecânicas, como resistência e dureza, devido à sua estrutura de nano e microfibrilas [9]. Na Figura 1.10 é possível observar uma imagem de SEM de celulose bacteriana seca (em cima) e um modelo das microfibrilas de celulose bacteriana hidratada (em baixo).

Devido às suas propriedades mecânicas, a celulose bacteriana é um bom agente de reforço para papel, resinas fenólicas e silicone, mesmo quando usada em pequenas quantidades (5%) [9]. Durante os últimos anos, o interesse na celulose bacteriana para aplicações comerciais aumentou bastante. O interesse que este material desperta está essencialmente relacionado com a sua biocompatibilidade, a elevada pureza e também com as suas extraordinárias propriedades mecânicas. Um exemplo que alcançou níveis de uso corrente foi o caso dos altifalantes e auscultadores comercializados pela *Sony Corp.*, onde foi incorporada celulose bacteriana, pois esta permitia obter melhores propriedades sonoras [13]. Como outros exemplos importantes também temos: os suportes para cultura de células e microrganismos, os produtos para substituição temporária de tecidos e pele (*Biofill*, *Bioprocess*, e *Gengiflex*) e os alimentos com baixo teor calórico como a nata de

coco [9]. Todas estas actividades são acompanhadas pelo estudo e isolamento de novas estirpes bacterianas produtoras de celulose e respectivas modificações genéticas, assim como pela variação dos parâmetros de cultura das bactérias [7, 9, 12, 13].

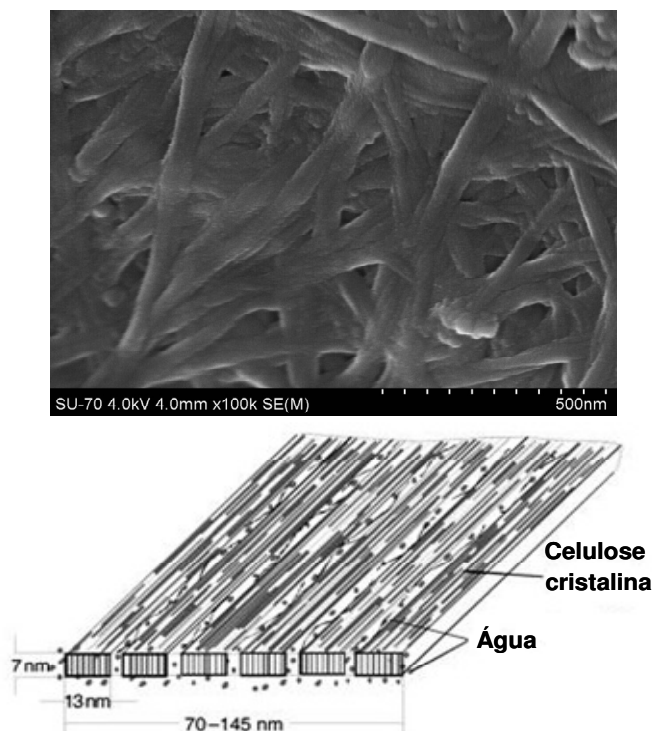


Figura 1.10 – Imagem da rede de CB seca e modelo das microfibrilas de CB inicialmente hidratada [9].

Apesar do grande interesse que a celulose bacteriana tem despertado, a sua disponibilidade e preço ainda não são inteiramente acessíveis o que dificulta o desenvolvimento e a implementação de novas aplicações deste material. No entanto, os avanços biotecnológico têm permitido o isolamento de estirpes *Acetobacter xylinum* superprodutoras de celulose bacteriana, o que pode vir a aumentar a sua disponibilidade e a baixar o seu preço, permitindo assim que o estudo, desenvolvimento e aplicação deste material seja uma área em franco crescimento.

1.2 Modificação Química da Celulose

Do ponto de vista tecnológico e comercial, os derivados de celulose constituem uma área bastante importante e promissora. Podem ser preparados por modificação química, sendo esta abordagem muito comum na obtenção de materiais com propriedades diferentes e, consequentemente, com diversas aplicações. Desde os finais do século XIX até à actualidade, foram desenvolvidos e comercializados diversos novos derivados de celulose.

As reacções de modificação química da celulose envolvem essencialmente os grupos hidroxilo livres das unidades de AGU. Estes grupos podem sofrer reacções típicas de álcoois primários e secundários [4]. Então, como a reactividade química da celulose é regida essencialmente pelos grupos hidroxilo, os produtos obtidos por modificação química são maioritariamente éteres e ésteres [10]. Na Figura 1.11 é apresentada a estrutura geral dos derivados de celulose.

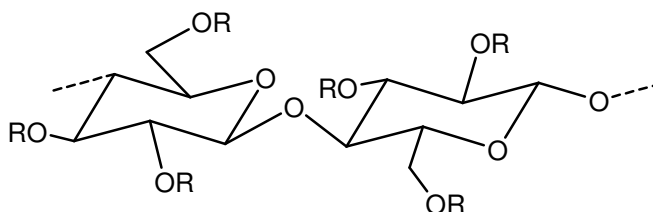


Figura 1.11 – Estrutura geral dos derivados de celulose.

As propriedades físicas e químicas dos derivados de celulose dependem da natureza e distribuição dos substituintes e, do seu grau de substituição (DS). Neste caso, o DS é definido como o número médio de grupos hidroxilo que reagem por cada unidade de AGU, variando entre 0 e 3 [10].

As reacções de modificação da celulose podem ser realizadas em condições homogéneas ou heterogéneas, consoante o meio reaccional. Em sistemas homogéneos as fibras de celulose são dissolvidas num meio apropriado, como por exemplo em *N,N*-dimetilacetamida/LiCl [4], e a sua estrutura supramolecular é completamente destruída [15]. Por outro lado, em condições reacionais heterogéneas, a celulose está no estado sólido, ou num estado mais ou menos intumescido e a acessibilidade e reactividade dos

grupos OH são determinadas pelas quebras das ligações de hidrogénio e pela interacção com o meio reaccional, onde a celulose é insolúvel embora os seus derivados possam ser gradualmente dissolvidos [9].

Contudo, sob condições heterogéneas específicas a modificação pode ocorrer apenas à superfície das fibras de celulose. Neste caso, a estrutura supramolecular das fibras de celulose é mantida e consequentemente as suas propriedades mecânicas permanecem largamente inalteradas [15]. Este tipo de modificação química tem sido muito utilizado, para fibras de celulose vegetal, tendo em vista a obtenção de novos materiais compósitos com múltiplas aplicações.

1.2.1 Ésteres e éteres de celulose

Os primeiros derivados de celulose a serem sintetizados e produzidos foram os nitratos de celulose, também denominados de “nitrocelulose” (Figura 1.12). Os nitratos de celulose são ésteres obtidos a partir de um ácido inorgânico (ácido nítrico). Foram descobertos acidentalmente em 1846, por Christian Friedrich Schönbein [16]. Em 1889 foram usados como a primeira base de filme flexível nos produtos da Eastman Kodak. Contudo, estes filmes eram muitos instáveis e inflamáveis devido às propriedades explosivas da “nitrocelulose”, acabando por ser substituídos por filmes mais seguros à base de acetatos de celulose, a partir de 1930 [17].

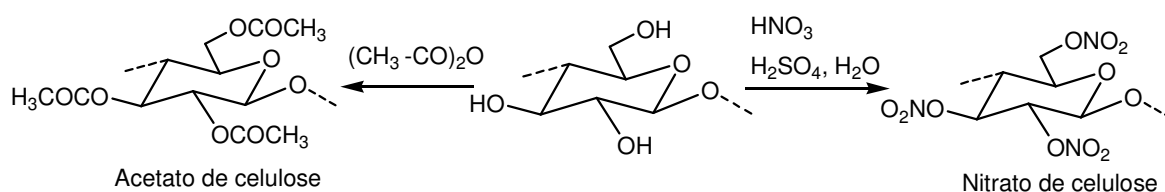


Figura 1.12 – Duas vias de obtenção de ésteres de celulose.

Os acetatos de celulose (Figura 1.12) foram produzidos e sintetizados pela primeira vez por Schutzenberger em 1865 [18], acabando por substituir os nitratos de celulose em muitas aplicações. Para além de terem aplicação em filmes fotográficos, são também

utilizados como componentes de adesivos, de lacas, de filtros de cigarros e na produção de fibras sintéticas na indústria têxtil [19, 20].

Nas últimas décadas, o progresso e o desenvolvimento desta área têm permitido diversas aplicações dos ésteres de celulose. Materiais tais como, metais, plásticos, madeira, papel e couro são revestidos com estes polímeros, principalmente para melhorar as suas propriedades e ampliar as suas aplicações. Por exemplo, o acetato de celulose, o acetopropionato de celulose e o acetobutirato de celulose são muito utilizados na indústria de revestimentos [9]. No campo da libertação controlada, os ésteres de celulose ocupam também uma posição privilegiada, porque garantem uma aplicação segura e a estabilização do processo, devido à facilidade que existe em manipular as suas propriedades [20]. Nesta área têm sido desenvolvidos novos sistemas hidrofóbicos e semipermeáveis, baseados em celulose, para aplicação na indústria farmacêutica, na agricultura e em cosmética [9]. No entanto, é na área dos materiais termoplásticos que a aplicação dos ésteres de celulose tem sentido maior desenvolvimento, existindo actualmente um grande interesse na criação de materiais baseados em recursos renováveis [20]. Nesta área está incluída a produção e o desenvolvimento de ésteres de celulose através da modificação química controlada com reagentes hidrofóbicos que não só permite alargar o leque de possíveis aplicações dos materiais celulósicos como também possibilita a optimização e o controlo de algumas propriedades. Sendo assim e tendo em conta o carácter renovável dos polímeros naturais, surgem cada vez mais oportunidades de aplicação da celulose modificada, no sentido de se obterem novos materiais com biodegradabilidade pré-definida ou com um ciclo de vida bem controlado. Os principais objectivos da modificação heterogénea controlada da celulose com reagentes hidrofóbicos são: diminuir a energia de superfície, reduzir o seu carácter hidrofílico ou introduzir termoplasticidade na superfície das fibras.

Foram realizados vários estudos de modificação superficial de fibras de celulose, principalmente com reagentes hidrofóbicos, com intuito de conferir hidrofobicidade às fibras, tornando-as compatíveis com matrizes poliméricas comuns, para possibilitar a sua utilização como elemento de reforço em materiais compósitos [21]. Dentro deste contexto, pode ser dado o exemplo do estudo feito por *Trejo-O'Reilly et al.* [22], onde foi efectuada a modificação de vários materiais celulósicos, em condições heterogéneas, usando compostos contendo grupos reactivos do tipo anidrido ou isocianato (Figura 1.13).

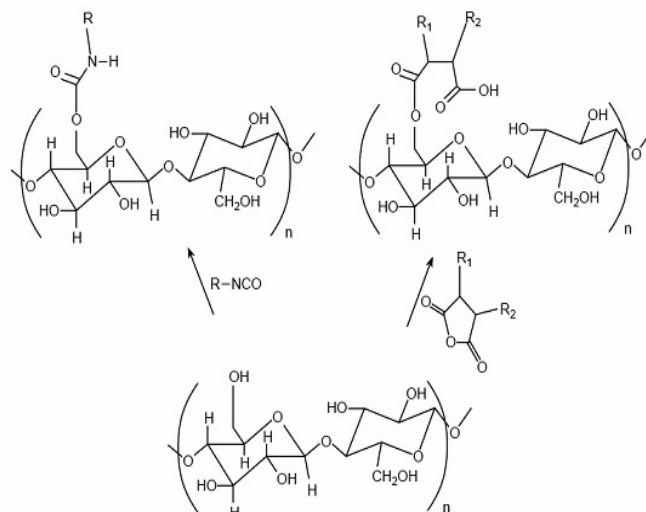


Figura 1.13 – Modificação da celulose com reagentes contendo grupos isocianato e anidrido [22].

Outro exemplo bastante importante consiste na modificação da celulose com ácidos gordos ou seus derivados. Os ácidos gordos, componentes maioritários das gorduras e óleos vegetais e animais, são ácidos monocarboxílicos de cadeia não ramificada que apresentam um grupo carboxílico (-COOH), ligado a uma cadeia linear não ramificada de átomos de carbono caracterizada essencialmente pelo seu carácter hidrofóbico (Figura 1.14). Estes compostos podem ser saturados ou insaturados. Os ácidos gordos insaturados encontram-se normalmente nas gorduras vegetais e os saturados nas gorduras animais.

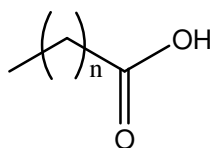


Figura 1.14 – Estrutura geral de um ácido gordo onde n representa a cadeia alifática.

Os vários estudos de modificação das fibras de celulose com ácidos gordos já publicados referem não só condições homogêneas mas também condições heterogêneas [23-27], porém só alguns autores [15, 28, 29] trabalharam especificamente com a modificação heterogênea controlada com a intenção de não alterar a estrutura das fibras de celulose.

Jandura et al. [28] realizaram estudos de modificação de celulose, em condições heterogêneas controladas, com ácidos gordos de cadeia longa, insaturados e saturados, com 11 e 18 carbonos, nomeadamente os ácidos undecenóico e undecanóico e os ácidos oleico e esteárico, respectivamente. Posteriormente, *Pasquini et al.* [29] desenvolveram um estudo de modificação superficial de celulose microcristalina e de fibras de celulose com cloretos de octadecanoílo e de dodecanoílo. O objectivo de conferir hidrofobicidade à celulose foi comprovado, com a utilização de várias técnicas incluindo medição de ângulos de contacto que revelou uma diminuição significativa da componente polar da energia de superfície da celulose após a modificação. Mais recentemente, *Freire et al.* [15] estenderam este estudo a uma gama mais alargada de ácidos, nomeadamente, com derivados do ácido hexanóico ou n-capróico (C_6), do ácido dodecanóico (C_{12}), do ácido octadecanóico (C_{18}) e do ácido docosanóico (C_{22}). Este trabalho envolveu também um estudo detalhado do efeito de outros parâmetros, nomeadamente o tempo e o solvente da reacção, nas propriedades das fibras. A esterificação da celulose com ácidos gordos também pode constituir uma forma interessante de produzir plásticos biodegradáveis [15], não só devido à abundância natural quer dos ácidos gordos quer da celulose, mas também devido ao facto da ligação éster ser passível de sofrer degradação enzimática [28].

A síntese de éteres de celulose é outra abordagem muito importante da derivatização comercial da celulose. A metilcelulose (Figura 1.15) foi preparada laboratorialmente pela primeira vez em 1905 por Suida [4] e posteriormente a carboximetilcelulose (Figura 1.15) e a hidroxietilcelulose em 1920. A primeira produção de éteres de celulose à escala industrial iniciou-se por esta altura na Alemanha [9].

As propriedades mais importantes dos éteres de celulose são a sua solubilidade em diversos solventes combinada com a estabilidade química e a não toxicidade, o que permite um amplo espectro de aplicações, por exemplo a carboximetilcelulose é solúvel em água e a metilcelulose é solúvel em solventes orgânicos. Obviamente, a solubilidade dos éteres de celulose pode ser controlada pelo grau de substituição e pela distribuição dos substituintes [30].

A eterificação da celulose à escala industrial é realizada em meio aquoso alcalino (Figura 1.15), onde a celulose atinge um estado altamente intumescido.

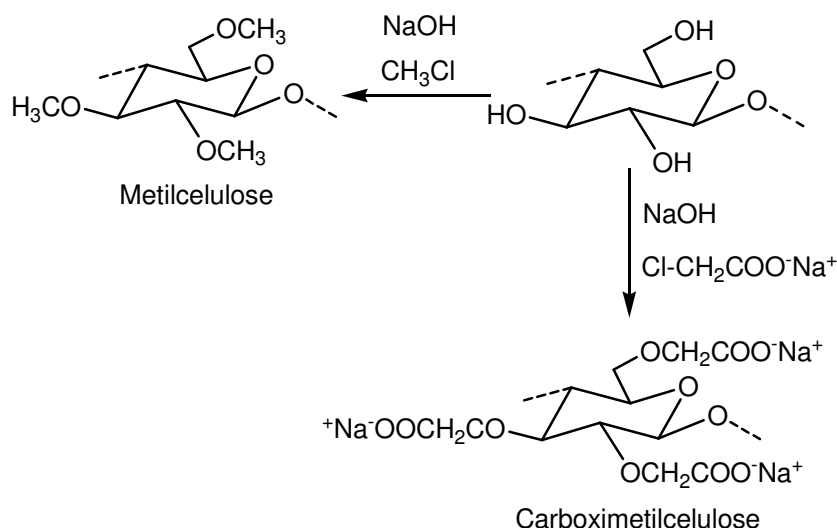


Figura 1.15 – Exemplos de éteres de celulose comerciais [9].

Os éteres de celulose são polímeros utilizados em inúmeras aplicações industriais. Por exemplo, a metilcelulose possui várias aplicações: é usada como aditivo em lacas para cabelo, cremes, loções e pastas dentífricas; na indústria química e farmacêutica é utilizada como emulsionante e agente de suspensão; pode ainda ser usada terapêuticamente no tratamento da obstipação intestinal, porque tal como a celulose também não é digerível pelo ser humano, nem é tóxica [31, 32]. A carboximetilcelulose é também muito usada como aditivo (espessante e estabilizador de emulsões) na indústria alimentar. Por exemplo, em produtos derivados do leite é usada como estabilizador, melhora a consistência, textura e o tempo de armazenamento do produto [9].

Também são várias as aplicações da hidroxietilcelulose e da etilcelulose, contudo estes éteres de celulose são normalmente utilizados na indústria de revestimentos [32].

Presentemente têm sido desenvolvidas novas adaptações dos métodos e sínteses de preparação de alguns derivados de celulose, para novas aplicações específicas, que visam a diminuição do uso de compostos químicos não ecológicos dentro de uma perspectiva económica [9]. Pois, tal como foi visto até agora, desde sempre que existe um grande interesse nos derivados de celulose. Contudo, actualmente esse interesse tem aumentado bastante devido à necessidade de se responder à previsível escassez dos recursos fósseis como já foi discutido anteriormente.

1.2.2 Produtos obtidos a partir de celulose regenerada – Celofane

Outro segmento importante na indústria de processamento da celulose é representado por produtos obtidos a partir de celulose regenerada, que incluem principalmente fibras de celulose regeneradas, mas também filmes (*p.e.* celofane), membranas e esponjas [33].

O mercado de produção de celulose regenerada é liderado pela produção de viscose, obtida a partir de um método com mais de cem anos. Este método consiste na dissolução das fibras de celulose, provenientes da madeira ou do algodão, numa solução de hidróxido de sódio à qual é adicionado dissulfureto de carbono (CS_2). A pasta de celulose com CS_2 é convertida em xantato, intermediário metaestável, solúvel em hidróxido de sódio aquoso (Figura 1.16). Através da sua precipitação e simultânea degradação do xantato é possível obter celulose regenerada com elevado grau de pureza [9].

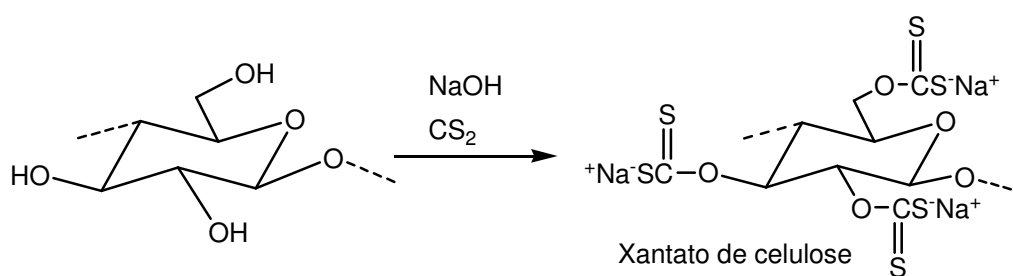


Figura 1.16 – Transformação química da celulose em xantato de celulose [9].

Os filmes transparentes de celulose (celofane) são produzidos principalmente através do processo de viscose. Apesar das suas propriedades vantajosas, como transparência, estabilidade dimensional, resistência e flexibilidade, este material é altamente hidrofílico e, em contacto com a humidade do meio ambiente fica intumescido, o que altera as suas propriedades de barreira a gases como o oxigénio e dióxido de carbono. Devido a este facto e também aos altos custos de produção e aos problemas ambientais provenientes do processo de produção, este material perdeu algum terreno nas últimas décadas, para os polímeros convencionais [34]. No entanto, o celofane poderá voltar a adquirir uma grande importância caso se consigam alterar as suas propriedades hidrofílicas e resolver as questões do processo de produção deste material.

Este método de obtenção de viscose também é usado para produzir fibras de celulose regenerada (“Rayon”), que possuem propriedades excelentes para aplicação na indústria têxtil [9, 33]. Porém, a via de obtenção industrial da viscose é tecnologicamente complexa e possui problemas ambientais devido ao uso de CS_2 . No sentido de diminuir as emissões de enxofre e de satisfazer de forma económica os cada vez mais exigentes padrões ambientais, sem desperdiçar muito dinheiro em sistemas de purificação de água e de gases, foram desenvolvidos diferentes métodos para a produção de celulose regenerada a nível industrial [9] e os principais processos de produção de celulose regenerada são apresentados na Figura 1.17.

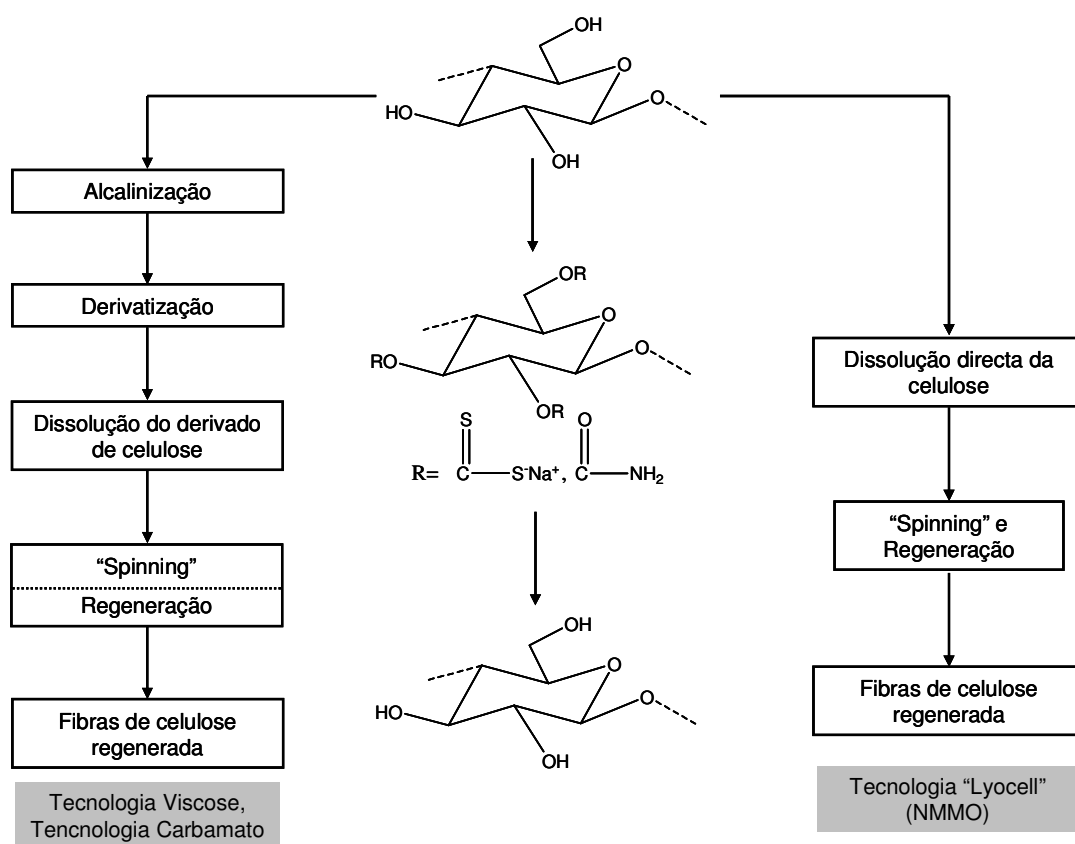


Figura 1.17 – Principais processos de produção de celulose regenerada, via derivatização e via directa [9].

Em alternativa à tecnologia da viscose, foi desenvolvido um novo método de derivatização sem usar compostos que contenham enxofre, o processo “CarbaCell”. Este processo baseia-se na derivatização da celulose com ureia formando assim o carbamato de celulose, que também é solúvel em hidróxido de sódio aquoso. Todos os outros passos

técnicos deste processo são iguais aos utilizados na tecnologia da viscose, como se pode observar na Figura 1.17. Este processo é mais vantajoso, não só porque os carbamatos de celulose são relativamente estáveis à temperatura ambiente e permitem tempos de armazenamento superiores a um ano sem que haja perda de qualidade, mas também porque a ureia não origina os problemas de toxicidade que estão associados ao uso do CS₂. Apesar das vantagens deste processo, a produção industrial de carbamatos de celulose ainda não se encontra estabelecida [9, 35].

A utilização de métodos directos na dissolução das fibras de celulose sem derivatização é também possível. Foram propostos e estudados vários sistemas de solventes orgânicos para a produção de celulose regenerada, tais como, *N,N*-dimetilacetamida/cloreto de lítio (DMA/LiCl), *N,N*-dimetilacetamida/cloreto de zinco (DMA/ZnCl) ou *N,N*-dimetilimidazole/cloreto de lítio (DMI/LiCl), mas a maioria destes sistemas não constitui alternativa a nível industrial aos métodos derivativos devido à elevada toxicidade e difícil recuperação destes solventes [35]. No início dos anos oitenta, o desenvolvimento de um processo baseado num solvente mono-hidratado, *N*-óxido de *N*-metilmorfolina (NMMO), permitiu desenvolver uma nova tecnologia de produção de celulose regenerada. Depois de superadas algumas dificuldades iniciais, como custos de investimento e recuperação de solventes, actualmente este processo está tecnicamente mais moderno e inovador. Conhecido a nível industrial como tecnologia “*Lyocell*”, é relativamente simples comparado com os outros processos (Figura 1.17) e não provoca emissões gasosas perigosas para o ambiente pois o solvente é praticamente todo recuperado [33].

Comparativamente às fibras de viscose convencionais, as fibras “*Lyocell*” possuem melhores propriedades, tais como maiores comprimentos, alta resistência e elasticidade. Estas propriedades devem-se a um elevado grau de cristalinidade e a uma elevada orientação das cadeias de celulose nas regiões não cristalinas deste tipo de fibras. Esta tecnologia abriu novas possibilidades no fabrico e manufactura de fibras de celulose, filmes (*p.e.* celofane) e esponjas que diferem dos produtos convencionais já existentes em termos de propriedades e estrutura [9, 33].

Adicionalmente é possível obter filmes de celulose com elevados rendimentos a partir do sistema de soluções celulose/NMMO/água através de um processo de extrusão (“*blow-extrusion*”) efectuado a uma temperatura entre 80°C-100°C, que consiste na

expulsão da solução através de uma abertura e subsequentemente coagulação num banho aquoso [9, 33, 34]. Uma das vantagens destes novos filmes de celulose em relação aos filmes obtidos a partir de polímeros sintéticos é que a estrutura e morfologia dos poros do filme podem ser influenciadas e controladas através dos processos de coagulação e precipitação. Estas novas propriedades, mecânicas e estruturais, adquiridas pelos filmes de celulose são muito importantes, por exemplo, aumentam as taxas de fluxo e a eficiência do tratamento de diálise realizado em doentes com insuficiência renal [9, 36]

1.3 Filmes e revestimentos para embalagens alimentares

A qualidade de um produto alimentar depende das características organolépticas, nutricionais e higiénicas durante o seu armazenamento e comercialização. Para preservar a qualidade dos alimentos são utilizados vários processos físicos e químicos, como a esterilização a temperaturas ou pressões elevadas, as radiações ou a introdução de agentes activos no próprio alimento. Porém, é na embalagem que o produto passa mais tempo, tendo esta como principal função garantir a qualidade em termos de segurança e frescura do produto até este chegar ao consumidor [37].

Os materiais derivados do petróleo, como as poliolefinas e os poliésteres são vulgarmente utilizados na protecção de alimentos, não só devido à sua elevada disponibilidade e ao seu baixo custo, mas também devido às suas boas propriedades mecânicas e de barreira ao oxigénio, dióxido de carbono, aromas e vapor de água [38]. No entanto, pelas razões já referidas têm sido procuradas alternativas renováveis e menos prejudiciais ao meio ambiente. Dentro destas alternativas destaca-se o desenvolvimento de materiais biodegradáveis com propriedades semelhantes aos produtos derivados do petróleo, com potencial aplicação na indústria de embalagem.

Os filmes biodegradáveis e revestimentos utilizados como embalagens alimentares devem possibilitar a extensão do tempo de vida dos produtos, mantendo a sua qualidade, funcionando como barreira à transferência de massa. Para tal finalidade, estes filmes podem ainda servir de suporte a determinados princípios activos de forma a melhorar uma determinada propriedade do alimento [39]. Sendo definidos como camadas finas de material sob a forma de membranas que proporcionam uma barreira contra a transmissão de gases, vapores ou solutos, fornecendo também protecção mecânica [40]. Estes filmes podem apresentar várias propriedades funcionais (Figura 1.18), tais como [37, 39]:

- ✓ Retardar/aumentar o transporte de gases (CO_2 e O_2) e vapor de água;
- ✓ Retardar o transporte de solutos;
- ✓ Melhorar as propriedades mecânicas dos alimentos;
- ✓ Reter compostos voláteis;
- ✓ Ajudar na retenção da integridade estrutural dos alimentos.

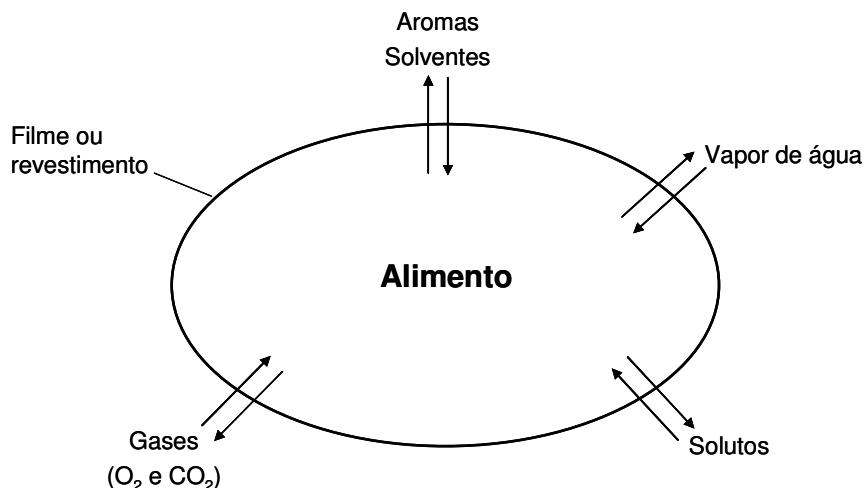


Figura 1.18 – Funcionalização selectiva de filmes e revestimentos [37].

Existem vários mecanismos desenvolvidos com a finalidade de prolongar o tempo de vida dos alimentos através de revestimentos/filmes poliméricos. Estes incluem, por exemplo, a libertação controlada de agentes químicos (*p.e.* antioxidantes), a transferência também controlada de humidade entre os alimentos e o meio envolvente, o controlo da taxa de respiração no caso dos alimentos frescos, a preservação de aromas e o reforço estrutural dos alimentos [38].

Uma grande variedade de polissacarídeos, proteínas e lípidos têm sido usados para produzir filmes e revestimentos, quer sózinhos, quer sob a forma de misturas [37, 38]. Nos últimos anos têm-se assistido a uma enorme procura de derivados de polissacarídeos, como alginatos, carrageninas, pectinas, amido, quitosano e derivados de celulose como revestimentos [41]. Mecanicamente são resistentes e flexíveis e opticamente transparentes, como é o caso do celofane. Normalmente, este tipo de filmes tem boas propriedades de barreira ao oxigénio e ao dióxido de carbono, apresentando ainda uma significativa resistência a óleos e gorduras. No entanto, apresentam débil barreira ao vapor de água devido às suas propriedades hidrofílicas [39]. A utilização destes materiais em embalagens alimentares passa pela sua modificação de forma a aumentar a sua hidrofobicidade. Uma das formas de aumentar a hidrofobicidade é pela incorporação física de lípidos ou ácidos gordos, que são uma excelente barreira ao vapor de água, podendo melhorar significativamente as propriedades de barreira destes filmes quer a vapor de água quer a outro tipo de compostos com afinidade para grupos polares [38, 42]

1.3.1 Permeabilidade

A utilização de filmes de materiais poliméricos em embalagens alimentares implica o conhecimento dos processos de transporte que possam ocorrer através deles, assim como dos vários factores que os possam influenciar. O transporte de gases e vapores através de polímeros pode ser descrito por dois mecanismos diferentes por convecção, através de poros ou interstícios, ou por difusão, onde os gases ou vapores solubilizam-se numa das superfícies do material e depois difundem-se através de um gradiente de concentração. Assim, a permeabilidade de gases em filmes poliméricos é normalmente descrita como um processo de solubilização/difusão e portanto, calculada a partir de uma combinação da *1ª Lei de Fick* e da *Lei de Henry* [43]. Basicamente, determina-se o fluxo de gás ou vapor permeado através de uma membrana não porosa, assumindo que esta não possui imperfeições. Em condições de estado estacionário, o fluxo (J) pode ser definido como a quantidade total de gás ou vapor (Q) que atravessa uma superfície com uma determinada área (A) perpendicular ao fluxo por unidade de tempo (t):

$$J = \frac{Q}{A t} \quad (1.1)$$

A relação entre o fluxo de gás ou vapor e o gradiente de concentração é directamente proporcional e é demonstrada pela *1ª Lei de Fick*:

$$J = -D \frac{\delta_c}{\delta_x} \quad (1.2)$$

onde D é o coeficiente de difusão e δ_c/δ_x é o gradiente de concentração do gás ou vapor através de uma espessura δ_x . Quando se atinge o estado estacionário, o fluxo (J) através da espessura total do polímero (X) é constante e a equação 1.2 pode ser integrada entre duas concentrações, assumindo que a difusão é independente da concentração:

$$J X = -D (c_2 - c_1) \quad (1.3)$$

e,

$$J = \frac{D (c_1 - c_2)}{X} \quad (1.4)$$

A equação 1.4 pode ser rescrita, substituindo J pela equação 1.1, obtém-se assim uma expressão que permite calcular a quantidade de gás ou vapor (Q) que difunde através de uma membrana polimérica com uma determinada espessura (X) e área (A) por unidade de tempo (t):

$$Q = \frac{D (c_1 - c_2) A t}{X} \quad (1.5)$$

Quando a espécie que se difunde é um gás, utiliza-se a pressão (p) em vez da concentração (c). Para concentrações suficientemente baixas, pode ser aplicada a Lei de Henry e a concentração (c) pode ser expressa por:

$$c = S p \quad (1.6)$$

onde S é o coeficiente de solubilidade. A equação 1.7 resulta da combinação entre as equações 1.5 e 1.6:

$$Q = \frac{D S (p_1 - p_2) A t}{X} \quad (1.7)$$

O coeficiente de permeabilidade (P) é o produto de DS:

$$P = \frac{Q X}{A t (p_1 - p_2)} \quad (1.8)$$

onde Q/t é o fluxo de gás permeado ao longo do tempo. A permeabilidade é assim uma medida de fluxo que não considera a espessura do filme e é usada para avaliar as propriedades de barreira de um filme ou membrana de um determinado material. Quando a espessura aumenta para o dobro, o fluxo ou taxa de permeação diminui para metade.

Antes de ser atingido o estado estacionário, existe um intervalo de tempo onde a quantidade de gás que atravessa o polímero não apresenta um comportamento linear em função do tempo. Esta situação é descrita pela 2ª Lei de Fick:

$$\frac{\delta_c}{\delta_t} = D \frac{\delta_c^2}{\delta_x^2} \quad (1.9)$$

Para garantir as condições de fronteira que permitem a aplicabilidade desta equação, isto é, no instante $t=0$, $c_0=0$ para qualquer espessura X , é necessário evacuar todo o gás que o polímero possa conter e depois expor uma das suas superfícies a uma determinada pressão de gás p_1 , que corresponderá à concentração na superfície c_1 . Por outro lado, se $X=0$ para $t \geq 0$, retém-se a *Lei de Henry* $c=Sp$ (equação 1.6) onde p é a pressão no lado da alimentação. No entanto, para uma membrana de espessura X para $t \geq 0$, a quantidade de gás que atravessa o filme é dada por:

$$Q = \frac{D c_1}{X} \left[t - \frac{X^2}{6D} \right] \quad (1.10)$$

Desta forma, quando as condições de estado estacionário são atingidas, a quantidade de gás que atravessa o polímero aumenta linearmente com o tempo. O tempo que demora a obter-se o fluxo de gás constante, L , é dado pela intercepção da recta AB (equação 1.11) (Figura 1.19) e é denominado de “*time lag*”.

$$\frac{D c_1 t}{X} = \frac{c_1 X}{6} \quad (1.11)$$

Experimentalmente é possível a partir de um único ensaio, onde esteja implementado o método de “*time-lag*” calcular os coeficientes de difusão, permeabilidade e solubilidade [43, 44]. A falta de exactidão na determinação da espessura do polímero (X) é uma das maior fontes de erro no cálculo do coeficiente de difusão através deste método [45].

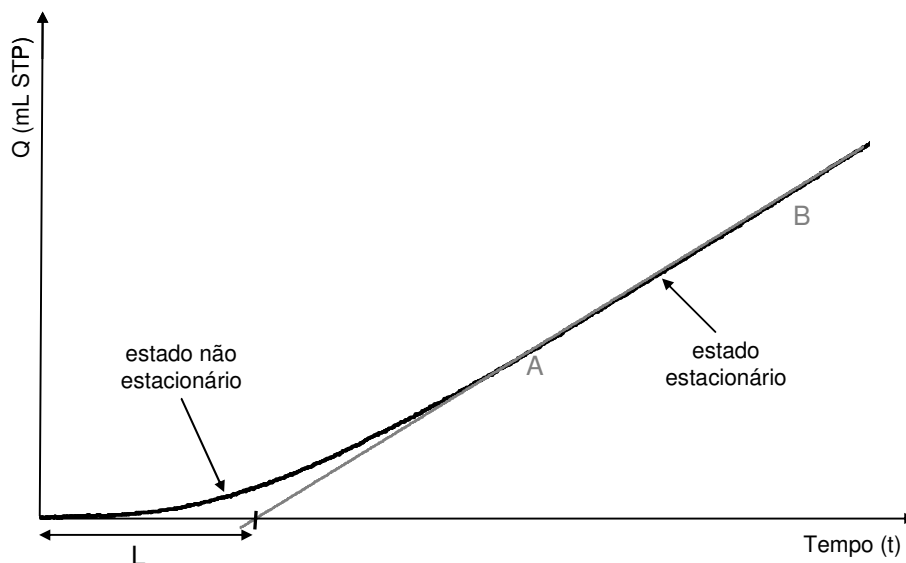


Figura 1.19 – Curva de “time lag” (L) e comportamento típico da permeabilidade, onde Q é a quantidade de gás permeado ao longo do tempo [43].

As propriedades de barreira dos filmes ou membranas de polímeros dependem da sua composição química e da sua estrutura molecular específica [46]. Uma estrutura que promova boas propriedades de barreira a gases pode simultaneamente possuir fracas propriedades de barreira ao vapor de água. Como já foi referido anteriormente, os materiais altamente polares, com elevado grau de ligações de hidrogénio, exibem uma baixa permeabilidade a gases, especialmente sob condições de humidade reduzida. Por exemplo, o álcool poli(vinílico) ou a celulose regenerada (celofane) são polímeros com polaridades elevadas devido à presença de grupos hidroxilo nas suas estruturas e por isso são excelentes barreiras a gases, embora apresentem fracas propriedades de barreira ao vapor de água. No entanto, a efectividade deste tipo de estrutura como barreira a gases é reduzida quando estes polímeros são expostos a condições de humidade elevadas. Por outro lado, polímeros não polares, como o polietileno, são excelentes barreiras ao vapor de água mas possuem permeabilidades elevadas a gases. Neste caso o aumento da densidade do polímero promove uma melhoria significativa das propriedades de barreira aos gases [42, 43, 47].

2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho estudou-se a modificação superficial de filmes de celofane e de celulose bacteriana com cloretos de ácidos gordos, nomeadamente o cloreto de hexanoílo e de dodecanoílo. A estratégia química utilizada passa por transformar o ácido gordo num cloreto de ácido (Figura 2.1) e depois utilizar o sistema reaccional heterogéneo celulose/cloreto de ácido/piridina (Figura 2.2) [15].

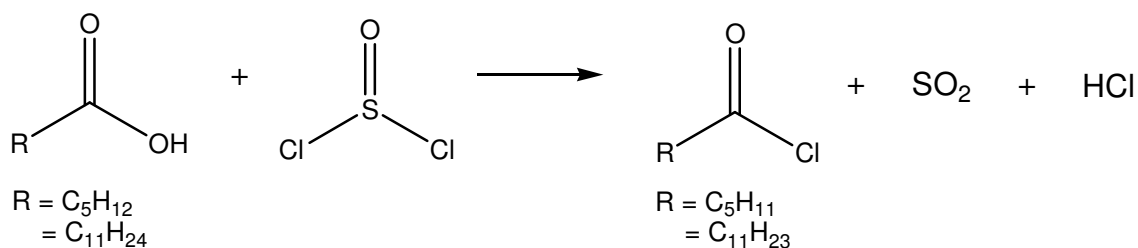


Figura 2.1 – Esquema reaccional da transformação de um ácido gordo em cloreto de ácido.

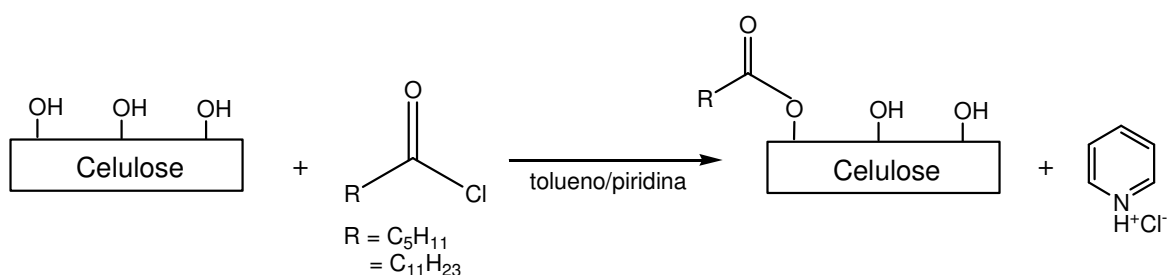


Figura 2.2 – Esquema reaccional da esterificação da celulose com cloretos de ácidos gordos.

No entanto, como as condições descritas por *Freire et al.* [15] foram propostas para fibras de celulose vegetal, verificou-se que era necessário fazer uma

optimização das condições da reacção, nomeadamente de tempo e temperatura de reacção, para os filmes de celofane e para a celulose bacteriana. A evolução da reacção foi monitorizada por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR), de forma a seleccionar as condições reaccionais apropriadas para cada caso.

Após a optimização das condições de reacção, os substratos modificados foram caracterizados por diversas técnicas de forma a avaliar as suas propriedades físico-químicas e de superfície. Finalmente, e uma vez que os materiais modificados se destinavam a uma possível aplicação destes polissacarídeos em materiais de embalagens alimentares, foram também avaliados os efeitos da modificação química na permeabilidade destes substratos celulósicos a vapor de água, oxigénio e dióxido de carbono.

2.1 Modificação química heterogênea controlada dos substratos celulósicos com ácidos gordos

2.1.1 Modificação e caracterização dos filmes de celofane

Neste trabalho, os filmes de celofane (Cel) foram esterificados com cloretos de hexanoílo e dodecanoílo, sendo os produtos respectivamente CelC₆ e CelC₁₂. Como referido anteriormente, todos os filmes de celofane foram caracterizados física e quimicamente por diversas técnicas. A optimização das condições de tempo e temperatura, para as duas reacções de modificação, foi realizada por observação e análise da evolução da reacção utilizando a técnica de FTIR-ATR.

2.1.1.1 Caracterização dos filmes de celofane por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Na Figura 2.3 estão representados os espectros de FTIR-ATR dos filmes de celofane Cel e celofane modificados CelC₆ (30 min a 80°C) e CelC₁₂ (50 min a 80°C).

O espectro do filme de celofane não modificado possui bandas típicas das vibrações características da celulose [4], nomeadamente as bandas intensas e bem definidas que aparecem a 3300 e 2900 cm⁻¹ que estão associadas, respectivamente, às vibrações de deformação axial dos grupos O-H e C-H das unidades de AGU. A cerca de 1620 cm⁻¹ surge uma banda que está associada à presença de moléculas de água adsorvidas no celofane. Para números de onda inferiores, entre 1150 e 900 cm⁻¹, são visíveis as bandas correspondentes às deformações angulares da ligação C-H dos grupos CH₂ e à elongação C-O dos grupos no anel.

A comparação dos espectros de FTIR dos filmes de celofane antes e após modificação permite confirmar a ocorrência da reacção de esterificação do celofane, nomeadamente pela diminuição da intensidade da banda que aparece a 3300 cm⁻¹ relativa às vibrações dos grupos O-H e o aparecimento de uma nova banda característica do grupo carbonilo de ésteres a cerca de 1735 cm⁻¹ [48]. Adicionalmente, o aumento da intensidade

das bandas entre 2900 e 2860 cm^{-1} , referente às vibrações de deformação axial dos grupos C-H das cadeias alifáticas (mais intensas no caso do cloreto de dodecanoílo, devido ao facto da sua cadeia carbonada ser maior), assim como o aparecimento de uma banda a $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ típica de vibrações CH_2 em compostos que possuem mais do que quatro grupo CH_2 , também comprovam a ocorrência da reacção de esterificação entre o celofane e os cloretos de ácido.

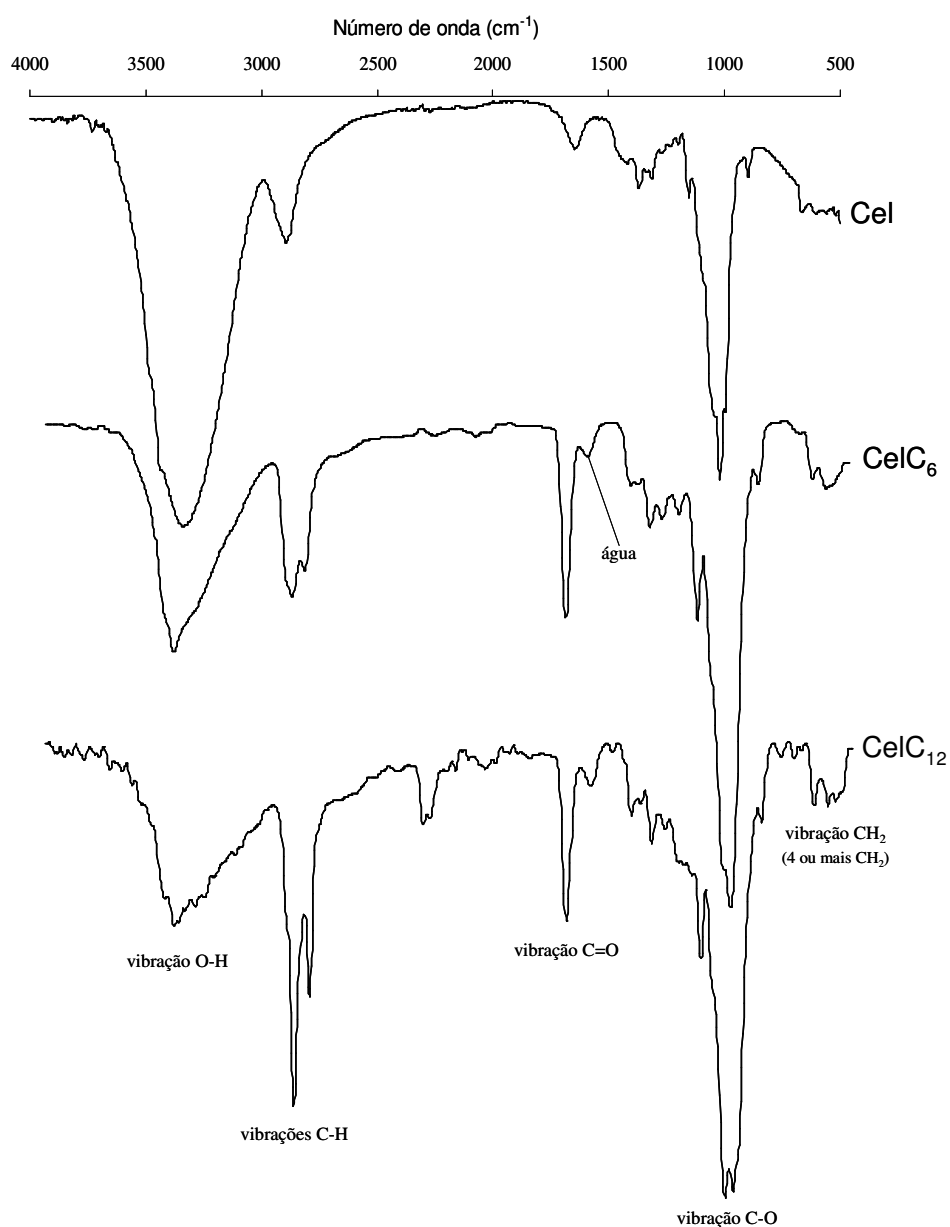


Figura 2.3 – Espectros de FTIR-ATR dos filmes de celofane não modificados (Cel) e modificados CelC₆ (30 min a 80°C) e CelC₁₂ (50 min a 80°C).

A análise dos espectros de FTIR-ATR dos filmes de celofane modificados, em particular a variação da intensidade da banda característica do grupo carbonilo de ésteres, permitiu avaliar a extensão das reacções de modificação e desta forma seleccionar as condições de tempo e temperatura mais apropriadas para funcionalizar este substrato.

Inicialmente as reacções de modificação foram reproduzidas nas mesmas condições de tempo e temperatura descritas para a celulose vegetal [15]. Contudo, verificou-se que para 1 hora de reacção, a 115°C os filmes de celofane eram destruídos. Assim, diminuiu-se a temperatura para 80°C e testaram-se vários tempos de reacção, no intuito de definir condições mais adequadas para a esterificação superficial dos filmes de celofane com cloretos de hexanoílo e dodecanoílo, sendo as reacções de modificação seguidas por FTIR-ATR, Figura 2.4 e Figura 2.5, respectivamente.

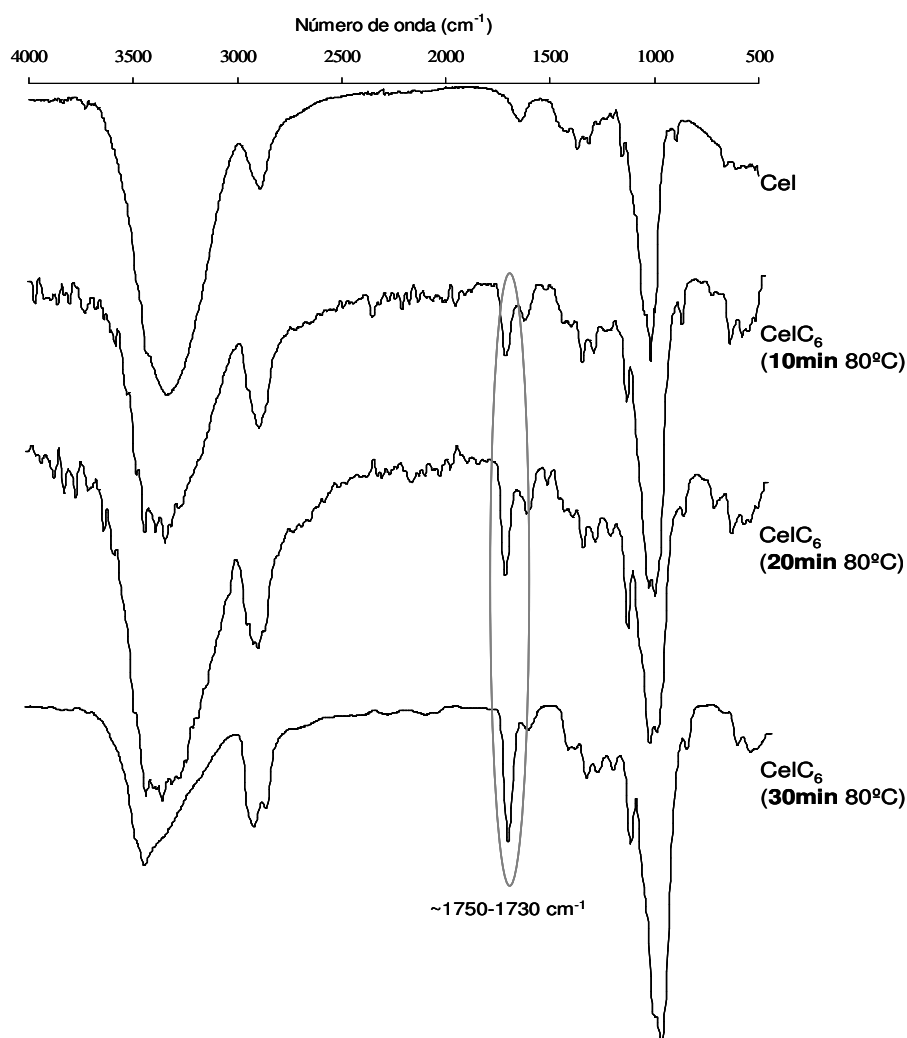


Figura 2.4 – Espectros de FTIR-ATR dos filmes de celofane não modificado Cel e modificado CelC₆ ao fim de 10, 20 e 30 min de reacção a 80°C.

Relativamente ao estudo de optimização do tempo da reacção de modificação do celofane com cloreto de hexanoílo a 80°C, a análise por FTIR-ATR (Figura 2.4) mostrou que a intensidade da banda referente ao grupo carbonilo da função éster aumenta significativamente com o tempo de reacção e que para 30 min se obtém um elevado grau de modificação com preservação do filme de celofane.

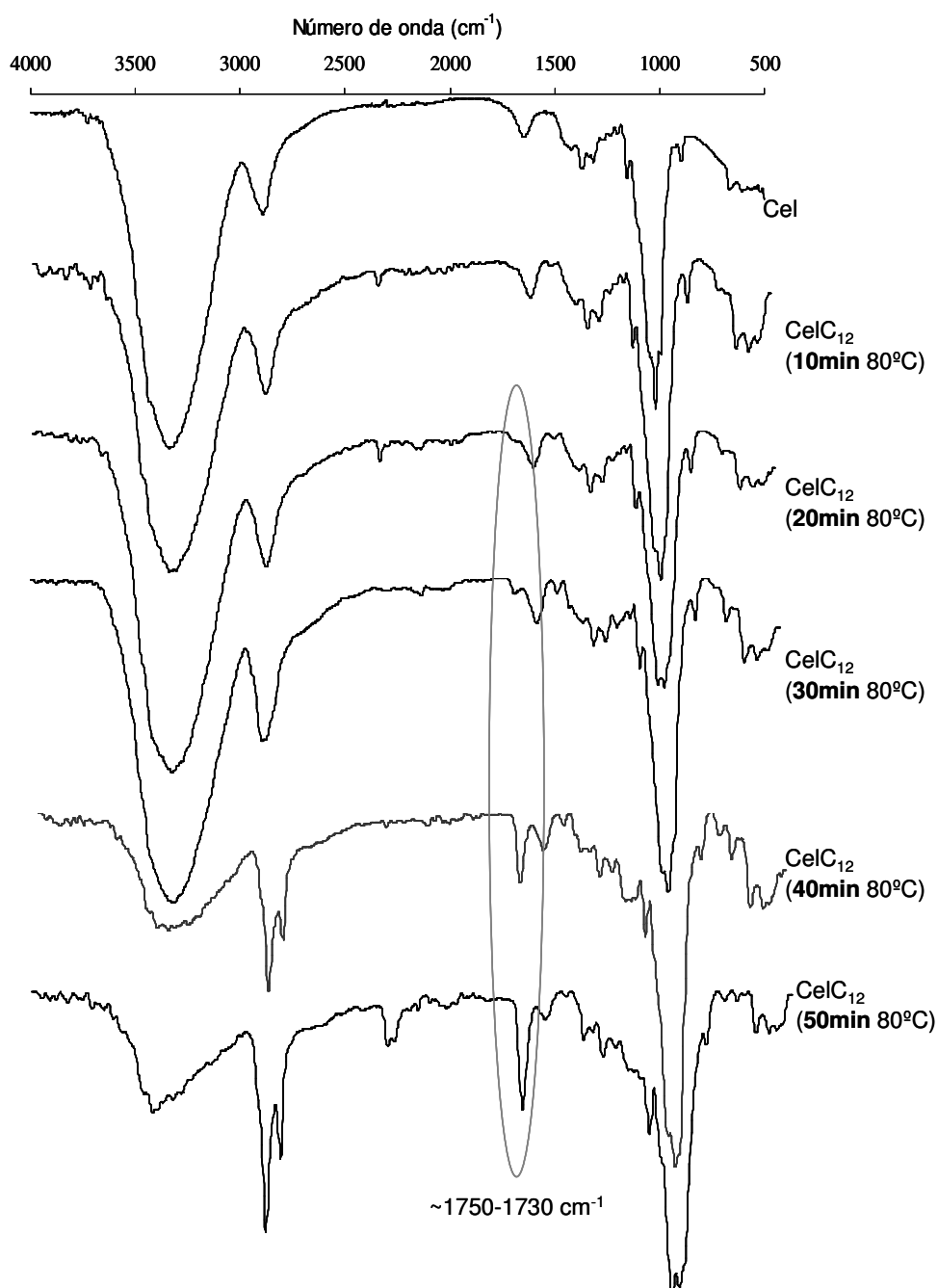


Figura 2.5 – Espectros de FTIR-ATR dos filmes de celofane não modificado (Cel) e modificado (CelC₆) ao fim de 10, 20, 30, 40 e 50 min de reacção a 80°C.

Em relação à optimização do tempo da reacção do celofane com o cloreto de dodecanoílo a 80°C a análise por FTIR-ATR (Figura 2.5) mostrou que a reacção é mais lenta do que com o cloreto de hexanoílo, possivelmente devido à diminuição da reactividade do cloreto de ácido resultante do aumento da cadeia carbonada. Para 10 min de reacção não se verificou o aparecimento da banda característica do éster, enquanto que para 20 e 30 min de reacção já foi possível observar o aparecimento de uma pequena banda ao comprimento de onda referido. Para 40 min de reacção, esta banda é já bastante evidente e a sua intensidade aumenta significativamente quando o tempo de reacção aumenta para 50 min. Concluiu-se então que 50 min era o tempo de reacção adequado neste caso, já que a esterificação do celofane com este cloreto de ácido ocorreu com preservação do filme de celofane.

2.1.1.2 Determinação dos graus de substituição (DS) dos filmes de celofane

Na Tabela 2.1 estão apresentados os resultados da análise elementar dos filmes de celofane antes (Cel) e depois da modificação química (CelC₆ e CelC₁₂).

Tabela 2.1 – Resultados de análise elementar (% C) dos filmes de celofane modificados.

Amostra	% C
Cel	39,36 ± 0,20
CelC ₆	42,58 ± 0,09
CelC ₁₂	43,28 ± 0,19

Valores da % C expressos como uma média de três determinações.

Como se pode observar a partir da Tabela 2.1, os filmes de celofane modificados (CelC₆ e CelC₁₂) sofreram um incremento de 2,43 % e 3,92 % na percentagem de carbono, respectivamente. Este aumento em relação aos filmes de celofane não modificados (Cel) confirma claramente a funcionalização com cadeias alifáticas. Contudo, os aumentos da % C registados são bastante reduzidos e não permitem determinar os graus de substituição pela equação deduzida (equação 4.1, apresentada no ponto 4.3.2 deste trabalho), porque

quando DS é zero a % C é igual a 44%, e sendo assim os valores de DS obtidos por esta equação para os filmes de CelC₆ são negativos. Esta situação pode ser justificada pelo facto das amostras utilizadas para a análise elementar puderem conter uma pequena quantidade de água ou então alguns resíduos provenientes do processo de fabrico do celofane que possam baixar ligeiramente a % C e dificultar a determinação dos graus de substituição a partir deste processo.

Os reduzidos aumentos da % C que foram registados são uma indicação clara de que os graus de substituição dos filmes de celofane modificados são baixos. No entanto, a disponibilidade de grupos OH na superfície dos filmes de celofane é muito inferior a 1%, o que também permite concluir que os graus de substituição dos filmes de celofane modificados neste trabalho serão muito baixos e por isso bastante inferiores aos publicados para fibras de celulose modificadas com tempos de reacção idênticos [15]. Este facto pode ser explicado pelos filmes de celofane terem uma área superficial, disponível para reagir com os cloretos ácidos, bastante inferior à área disponível nas fibras de celulose.

2.1.1.3 Determinação dos ângulos de contacto e das energias de superfície dos filmes de celofane

Neste trabalho, o principal objectivo da modificação química superficial dos filmes de celofane é diminuir a sua energia de superfície (γ_s) e, consequentemente o seu carácter hidrofílico, com o intuito de tentar diminuir a sua permeabilidade ao vapor de água, de modo a tornar mais eficiente a sua aplicação em embalagens alimentares.

A determinação da energia de superfície de sólidos pode ser efectuada através da medição de ângulos de contacto (θ) obtidos com líquidos detentores de diferentes valores de tensão superficial. Os líquidos de polaridade diferente utilizados neste trabalho foram a água, a formamida, o etilenoglicol e o diiodometano. Os valores dos ângulos de contacto formados por estes quatro líquidos na superfície dos filmes de celofane não modificados e modificados encontram-se registados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Ângulos de contacto (θ) formados pelos diferentes líquidos na superfície dos filmes de celofane não modificado (Cel) e modificados (CelC₆ e CelC₁₂).

Amostra	θ Água (°)	θ Formamida (°)	θ Etilenoglicol (°)	θ Diiodometano(°)
Cel	54,2 ± 5,8	51,6 ± 0,8	48,4 ± 0,8	42,9 ± 1,6
CelC ₆	90,7 ± 0,5	75,5 ± 0,8	63,7 ± 0,3	50,8 ± 1,6
CelC ₁₂	94,0 ± 1,6	77,6 ± 1,0	76,2 ± 0,5	54,1 ± 0,5

Os valores apresentados são a média de três determinações imediatamente após a deposição da gota.

O carácter hidrofóbico manifestado pelos filmes de celofane modificados é claramente demonstrado pelo aumento dos ângulos de contacto medidos, não só com a água, mas também com os outros líquidos polares, como é o caso do etilenoglicol e da formamida. No caso do diiodometano verifica-se também um aumento dos ângulos de contacto para os filmes modificados.

Uma vez que as alterações dos valores dos ângulos de contacto estão associadas à diminuição do valor da energia de superfície foi possível a partir destes valores de ângulos de contacto e usando a aproximação de *Owens-Wendt* (equação 4.3) calcular os valores das energias de superfície (γ_s) assim como as suas componentes polar (γ_s^p) e dispersiva (γ_s^d) dos filmes de celofane antes e após a sua esterificação (Tabela 2.3).

Tabela 2.3 – Valores da energia de superfície (γ_s) e das componentes polar (γ_s^p) e dispersiva (γ_s^d) para os filmes de celofane não modificado (Cel) e modificados (CelC₆ e CelC₁₂).

Amostra	γ_s^p (mJ.m ⁻²)	γ_s^d (mJ.m ⁻²)	γ_s (mJ.m ⁻²)
Cel	16,25	28,17	44,43
CelC ₆	1,59	30,04	31,63
CelC ₁₂	1,09	27,30	28,39

Para os filmes de celofane (Cel) o valor da energia de superfície (γ_s) é aproximadamente 44,43 mJ.m⁻² enquanto que para os filmes de celofane modificados (CelC₆ e CelC₁₂) os valores de energia de superfície são 31,63 e 28,39 mJ.m⁻², respectivamente. Esta diferença é causada pela diminuição acentuada do valor da

componente polar (γ_s^p), resultante da funcionalização dos grupos hidroxilo da superfície dos filmes de celofane com grupos acilo contendo cadeias alifáticas apolares. A componente dispersiva (γ_s^d) da energia de superfície permanece praticamente constante nos dois filmes substituídos. Da análise destes resultados pode, assim, concluir-se que a modificação do celofane com cloretos de hexanoílo e dodecanoílo diminui a energia de superfície deste substrato através do decréscimo da componente polar, tornando-o hidrofóbico. Estes resultados estão de acordo com os da literatura obtidos na esterificação de fibras de celulose com ácidos gordos [15, 29, 49].

2.1.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA) dos filmes de celofane

A análise termogravimétrica mede a variação de peso de uma amostra em função da variação de temperatura a que é sujeita, em atmosfera controlada. Os termogramas dos filmes de celofane não modificados (Cel) e modificados CelC₆ e CelC₁₂ (Figura 2.6) fornecem informação sobre a estabilidade térmica destes materiais, estando os diversos parâmetros, como a temperatura de decomposição inicial (Td_i), a temperatura de decomposição do primeiro passo de degradação (Td₁), a temperatura do segundo passo de degradação (Td₂), etc., sumariados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Dados termogravimétricos dos filmes de celofane antes e depois da modificação química.

Amostra	Perda de massa a 100°C (%)	Td _i (°C)	Td ₁ (°C)	Td ₂ (°C)
Cel	8,94	255	353 (57) ^a	-
CelC ₆	5,42	190	268 (29)	350 (49)
CelC ₁₂	3,38	175	260 (30)	313 (45)

^a Valores entre parêntesis referem-se à percentagem de decomposição em Td₁ e Td₂

O comportamento termogravimétrico dos filmes de celofane Cel (Figura 2.6) obedece essencialmente a uma reacção de um único de perda de massa com uma

temperatura máxima de decomposição a 353°C [15]. No entanto, observa-se também dois passos de perda de massa menos intensos, a aproximadamente 100 e 200°C, o primeiro devido à presença de água na amostra e o segundo devido provavelmente à presença de alguns resíduos resultantes do processo de fabrico do celofane.

Os termogramas dos filmes de celofane modificados, como por exemplo o CelC₁₂ (Figura 2.6), ilustram uma decomposição em dois passos, com o primeiro passo de degradação Td₁ (~260°C) associado à fracção esterificada dos filmes e, com o segundo passo de degradação Td₂ (~313-350°C) atribuído à fracção não modificada dos filmes de celofane [15].

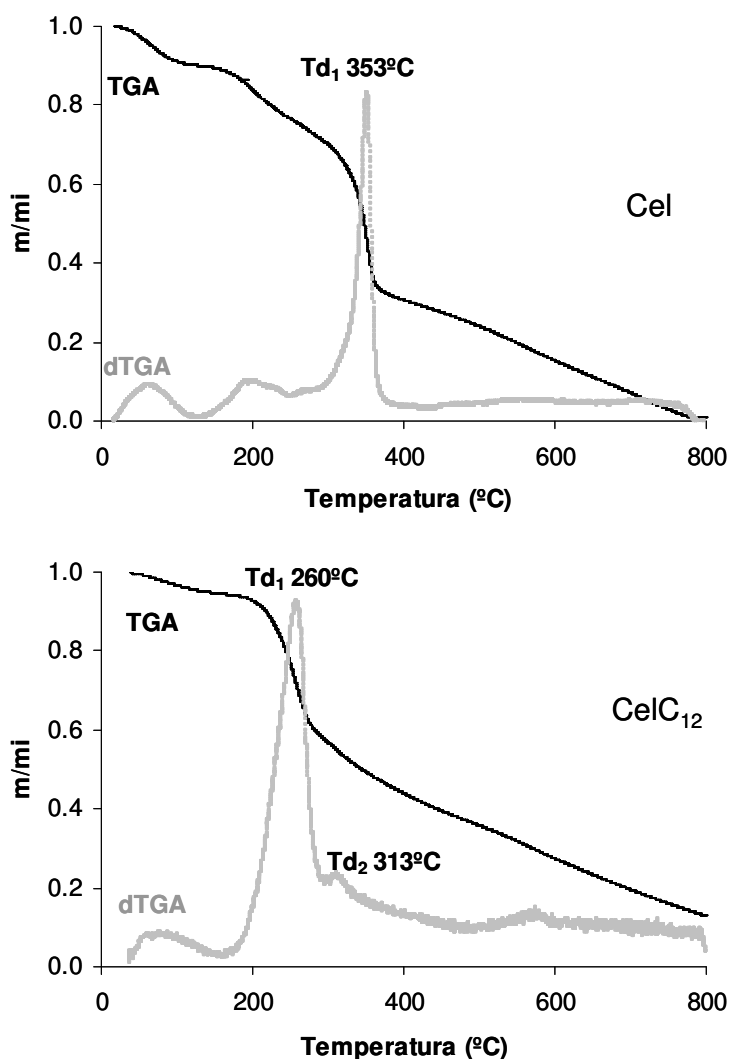


Figura 2.6 – Termogramas dos filmes de celofane antes (Cel) e após modificação (CelC₁₂).

De acordo com a Tabela 2.4, os filmes CelC₆ e CelC₁₂ são menos estáveis, iniciando a sua decomposição a temperaturas substancialmente mais baixas do que os filmes de celofane Cel ($T_d=255^{\circ}\text{C}$, estando de acordo com a literatura [50]). Este comportamento pode ser atribuído à diminuição da cristalinidade da celulose associada à reacção de esterificação com ácidos gordos, ou seja, a estabilidade térmica é afectada pela diminuição da ordem cristalina com a funcionalização dos grupos OH com grupos acilo contendo cadeias alifáticas apolares [24, 28].

Comparativamente aos filmes de celofane (Cel), os filmes modificados (CelC₆ e CelC₁₂) sofrem uma menor perda de massa a 100°C , que está associada à perda de água, o que também confirma o aumento do carácter hidrofóbico deste substrato após a esterificação.

2.1.1.5 Espectroscopia de Difracção de Raios-X (XRD) dos filmes de celofane

Os estudos de difracção de Raios-X foram realizados com o objectivo de avaliar a cristalinidade dos substratos celulósicos e a sua alteração com a modificação.

Os difractogramas de Raios-X dos filmes de celofane não modificados (Cel) e modificados (CelC₆ e CelC₁₂) estão representados na Figura 2.7.

Os filmes de celofane não modificados Cel apresentam um padrão de difracção de Raios-X típico da celulose II [51], com os principais picos de difracção a cerca de 2θ 12,3, 20,3 e $21,7^{\circ}$, que normalmente estão associados aos planos de difracção $1\bar{1}0$, 110 e 200, respectivamente [35, 50].

Os filmes de celulose modificados (CelC₆ e CelC₁₂) preservaram, em grande extensão, o difractograma típico da celulose II (Figura 2.7), o que sugere que a esterificação ocorreu predominantemente na sua superfície sem afectar a sua estrutura interna; contudo, é possível verificar um ligeiro aumento da intensidade de difracção a aproximadamente 2θ 18° , que normalmente é atribuída a regiões menos ordenadas das cadeias de celulose [51, 52].

Adicionalmente, observou-se também o aumento da intensidade de difracção para valores 2θ entre 22° e 25° (plano 200), podendo também ser atribuídos a novas regiões

ordenadas, associadas à cristalização das cadeias alifáticas dos filmes modificados, já que os ácidos gordos cristalinos apresentam picos intensos de difracção nesta região [15].

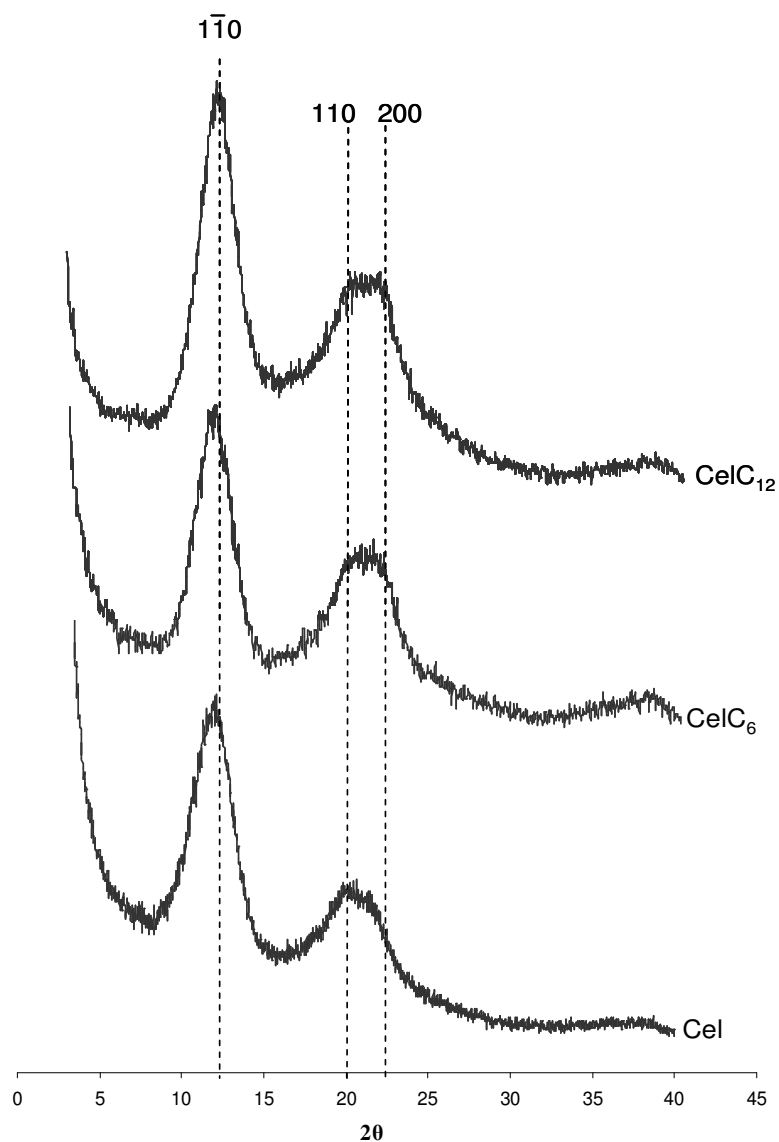


Figura 2.7 – Difractogramas de Raios-X dos filmes de celulose não modificados (Cel) e modificados com cloretos ácidos (CelC₆ e CelC₁₂).

2.1.2 Modificação e caracterização da celulose bacteriana

A celulose bacteriana (CelB) foi esterificada apenas com cloretos de hexanoílo (CelBC₆). Como para o celofane e derivados, as amostras de celulose bacteriana foram também caracterizadas física e quimicamente por diversas técnicas, e a optimização do tempo e temperatura de reacção mais adequados para efectuar a reacção de modificação foi seguida por FTIR-ATR.

2.1.2.1 Caracterização da celulose bacteriana por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Na Figura 2.8 estão representados os espectros de FTIR-ATR da celulose bacteriana não modificada (CelB) e modificada (CelBC₆) durante 50 min a 115°C.

O espectro de CelB possui bandas típicas da celulose [4, 7, 53] e é, desta forma, muito semelhante ao do celofane. Tal como já foi referido na análise dos espectros de FTIR-ATR dos filmes de celofane, as bandas intensas que aparecem a 3300 e 2880 cm⁻¹ estão associadas às vibrações dos grupos O-H e C-H. Para números de onda inferiores, entre 1200 e 1000 cm⁻¹, são bem visíveis as bandas correspondentes à elongação da ligação C-O dos grupos -C-O-H e C-O-C. Entre 900 e 700 cm⁻¹ é ainda possível observar bandas características das deformações angulares da ligação C-H dos grupos CH₂.

O espectro de FTIR-ATR de CelB₆ apresenta uma diminuição da banda relativa às vibrações dos grupos OH e, um aparecimento da banda característica dos grupos carbonilo de ésteres a 1735 cm⁻¹. O aumento da intensidade da banda da ligação C-H (~2880 cm⁻¹) correspondente à cadeia alifática do C₆, assim como o aparecimento das bandas característica de vibrações CH₂ para compostos que possuem mais de quatro grupos deste tipo, confirmam a ocorrência da reacção de esterificação entre a celulose bacteriana e o cloreto de hexanoílo, como já foi discutido para o celofane.

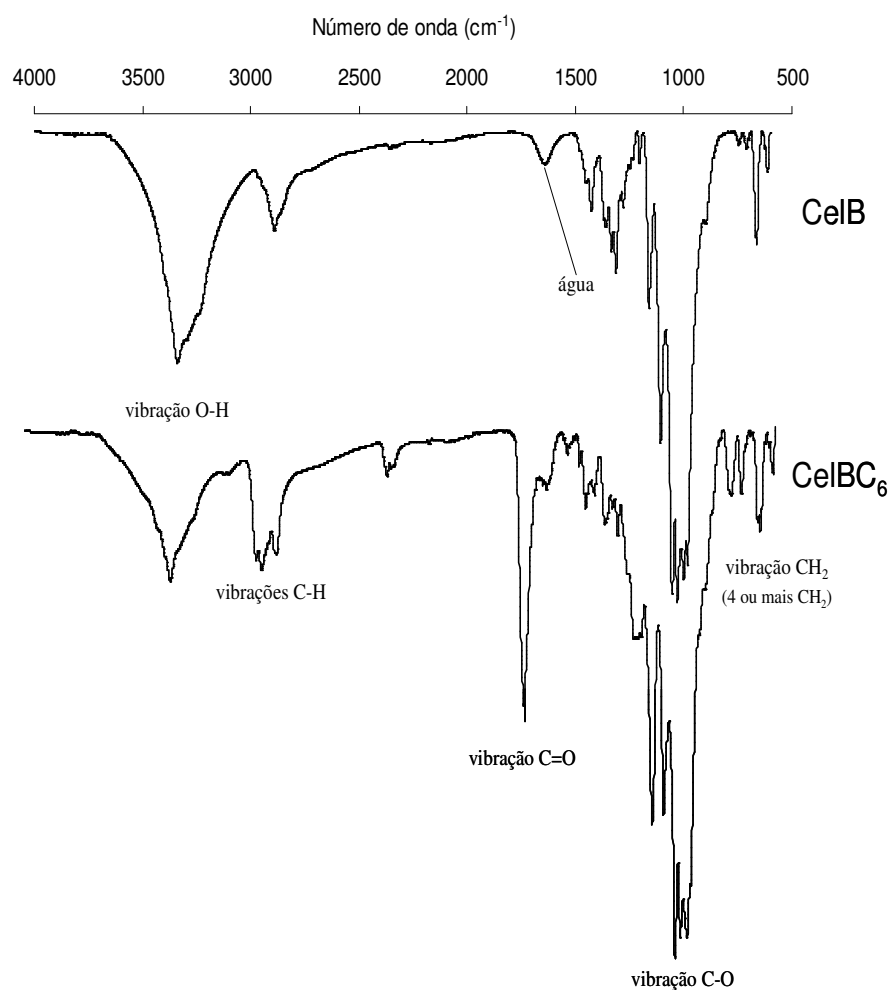


Figura 2.8 – Espectros de FTIR-ATR da celulose bacteriana não modificada (CelB) e modificada com cloreto de hexanoílo (CelBC₆) durante 50 min a 115°C).

Também no caso da celulose bacteriana foi necessário otimizar as condições de reacção com o cloreto de hexanoílo. Verificou-se que ao fim de 1 hora de reacção a 115°C [15], a celulose bacteriana adquiria uma cor muito escura e a sua estrutura ficava frágil e quebradiça. Com o intuito de otimizar estas condições, ensaiaram-se duas temperaturas (80 e 115°C) e experimentaram-se vários tempos de reacção inferiores a uma hora, sendo a extensão da reacção seguida por FTIR-ATR (Figura 2.9).

Em relação ao efeito da temperatura verificou-se que para os mesmos tempos de reacção (30 e 50 min) a intensidade da banda a 1735 cm⁻¹ (Figura 2.9) aumenta consideravelmente com o aumento da temperatura o que sugere que 115°C é a temperatura mais apropriada para efectuar a reacção. Relativamente ao estudo do tempo de reacção de

modificação, verificou-se que para 115°C a intensidade da banda dos ésteres aumenta também com o tempo de reacção, e que 50 min e 115°C eram condições de tempo e temperatura adequadas para efectuar a reacção de esterificação da celulose bacteriana com o cloreto de hexanoílo, sem ocorrer degradação ou destruição deste substrato.

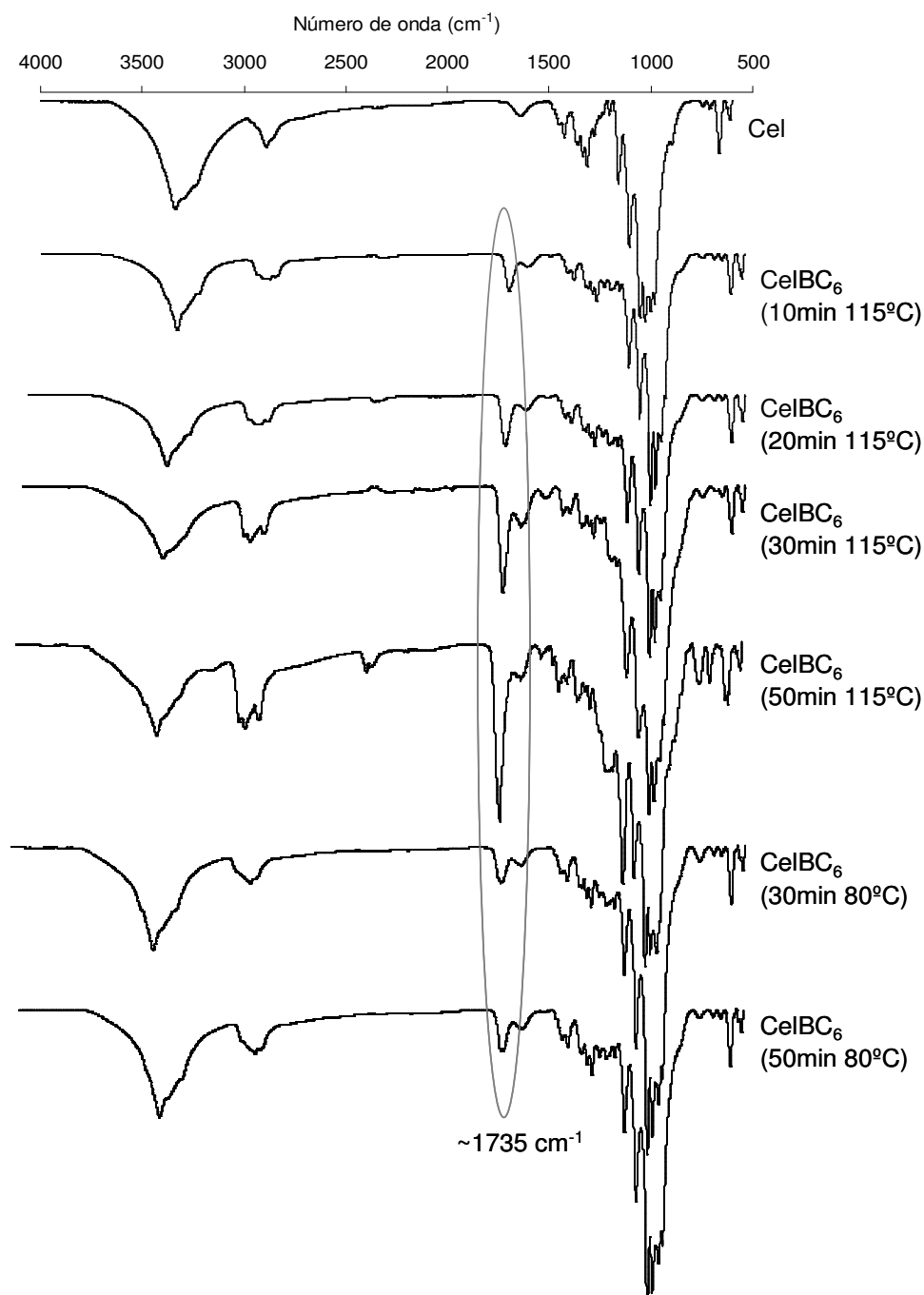


Figura 2.9 – Espectros de FTIR-ATR da celulose bacteriana não modificada (CelB) e modificada (CelBC₆) ao fim de 10, 20, 30 e 50 min de reacção a 115°C e ao fim de 30 e 50 min de reacção a 80°C.

2.1.2.2 Determinação dos graus de substituição (DS) da celulose bacteriana

Os resultados da análise elementar (carbono (% C) e hidrogénio (% H)) da celulose bacteriana antes (CelB) e depois da modificação com o cloreto de hexanoílo (CelBC₆), assim como os respectivos graus de substituição (DS), estão compilados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Resultados de análise elementar (% C e % H) e grau de substituição (DS) da celulose bacteriana modificada com cloreto de hexanoílo.

Amostra	% C	% H	DS
CelB	40,57 ± 0,18	5,89 ± 0,12	-
CelBC ₆	50,63 ± 0,22	6,87 ± 0,04	0,44

Valores da % C expressos como uma média de três determinações.

Os valores de análise elementar da %C (40,57) e %H (6,87) obtidos para CelB estão de acordo com dados referidos na literatura [7].

Segundo a Tabela 2.5 observa-se que, após a esterificação houve um aumento significativo da percentagem de carbono e hidrogénio, comparado com a celulose bacteriana não modificada (10,06 % e 0,97 %, respectivamente). Assim como já foi referido para os filmes de celofane, este aumento confirma claramente a introdução de cadeias alifáticas na superfície deste substrato.

O grau de substituição obtido para CelBC₆ foi de 0,44, valor muito superior ao previsto para CelC₆. Esta diferença era esperada pois para além do tempo e da temperatura de reacção serem superiores, a celulose bacteriana têm uma área superficial disponível (maior percentagem de grupos OH à superfície) para reagir com os cloretos ácidos bastante superior à área disponível nos filmes de celofane. No entanto, o DS obtido para CelBC₆ sugere, também neste caso, que a reacção química acontece apenas à superfície das fibras de celulose bacteriana [15].

2.1.2.3 Determinação dos ângulos de contacto e das energias de superfície da celulose bacteriana

As energias de superfície da celulose bacteriana não modificada (CelB) e modificada (CelBC₆) foram igualmente determinadas por medição de ângulos de contacto com água, etilenoglicol, formamida e diiodometano. Os valores dos ângulos de contacto obtidos com estes quatro líquidos estão indicados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Valores de ângulos de contacto (θ) formados pelos diferentes líquidos na superfície da celulose bacteriana antes (CelB) e após a modificação (CelBC₆).

Amostra	θ Água (°)	θ Formamida (°)	θ Etilenoglicol (°)	θ Diiodometano(°)
CelB	75,5 ± 1,0	58,6 ± 0,6	63,2 ± 1,1	43,6 ± 1,8
CelBC ₆	98,6 ± 0,9	80,1 ± 1,6	84,9 ± 0,7	50,4 ± 2,3

Os valores são apresentados como a média de três determinações imediatamente após a deposição da gota

O carácter hidrofóbico da celulose bacteriana após a modificação com o cloreto de hexanoílo foi mais uma vez demonstrado pelo aumento dos ângulos de contacto com os líquidos polares (água, etilenoglicol e formamida). Os ângulos de contacto obtidos com a água e a formamida para os substratos de celulose bacteriana neste trabalho são superiores aos da literatura [54]. Este aumento pode ser devido à presença de impurezas não removidas durante os processos de extração e purificação da manta de celulose bacteriana utilizada. É também de salientar que as amostras de celulose bacteriana utilizadas não eram totalmente lisas e uniformes, podendo este facto também ter influenciado as medidas dos ângulos de contacto. A energia de superfície (γ_s) e as suas componentes polar (γ_s^p) e dispersiva (γ_s^d), da celulose bacteriana antes e após modificação (Tabela 2.7), foram calculadas usando a aproximação de *Owens-Wendt* (equação 4.3).

Tabela 2.7 – Valores da energia de superfície (γ_s) e das componentes polar (γ_s^p) e dispersiva (γ_s^d) para a celulose bacteriana antes (CelB) e após a modificação (CelBC₆).

Amostra	γ_s^p (mJ.m ⁻²)	γ_s^d (mJ.m ⁻²)	γ_s (mJ.m ⁻²)
CelB	5,41	31,24	36,65
CelBC ₆	0,32	27,93	28,25

Como já foi referido para o caso dos filmes de celofane, as alterações dos valores dos ângulos de contacto estão associadas à diminuição do valor da energia de superfície (γ_s) dos substratos modificados em relação aos não modificados. Para CelB a energia de superfície (γ_s) foi aproximadamente $36,65 \text{ mJ.m}^{-2}$ e após a modificação com cloreto de hexanoílo diminuiu para $28,25 \text{ mJ.m}^{-2}$. Esta diminuição foi induzida principalmente pela redução substancial da componente polar (γ_s^p), devido à funcionalização dos grupos hidroxilo da celulose bacteriana [54] por cadeias apolares. Os três substratos modificados obtidos neste trabalho apresentam energias de superfície relativamente semelhantes, CelC₆ ($\sim 31,63 \text{ mJ.m}^{-2}$), CelC₁₂ ($\sim 28,39 \text{ mJ.m}^{-2}$) e CelBC₆ ($\sim 28,25 \text{ mJ.m}^{-2}$).

2.1.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA) da celulose bacteriana

A celulose bacteriana não modificada CelB apresenta um comportamento termogravimétrico que ocorre essencialmente num único passo (Figura 2.10) com uma temperatura de degradação inicial e máxima de 240 e 366°C, respectivamente, estando de acordo com os dados referidos na literatura [54]. No entanto, observa-se também um passo de perda de massa menos intenso, a aproximadamente 100°C, devido à presença de água na amostra.

Tal como observado para os filmes de celofane modificados, o termograma da celulose bacteriana após esterificação CelBC₆ (Figura 2.10) mostra uma decomposição em dois passos, em que Td₁ ($\sim 160^\circ\text{C}$) está associado à fracção modificada e Td₂ ($\sim 380^\circ\text{C}$) à fracção não modificada [15].

Segundo os dados apresentados na Tabela 2.8, os substratos de celulose bacteriana esterificados são menos estáveis (Td_i=160) do que os não esterificados (Td_i=160), devido à inserção de novas cadeias carbonadas. Verifica-se também uma diminuição da percentagem de perda de massa a 100°C para CelB₆, o que confirma o aumento do carácter hidrofóbico deste substrato.

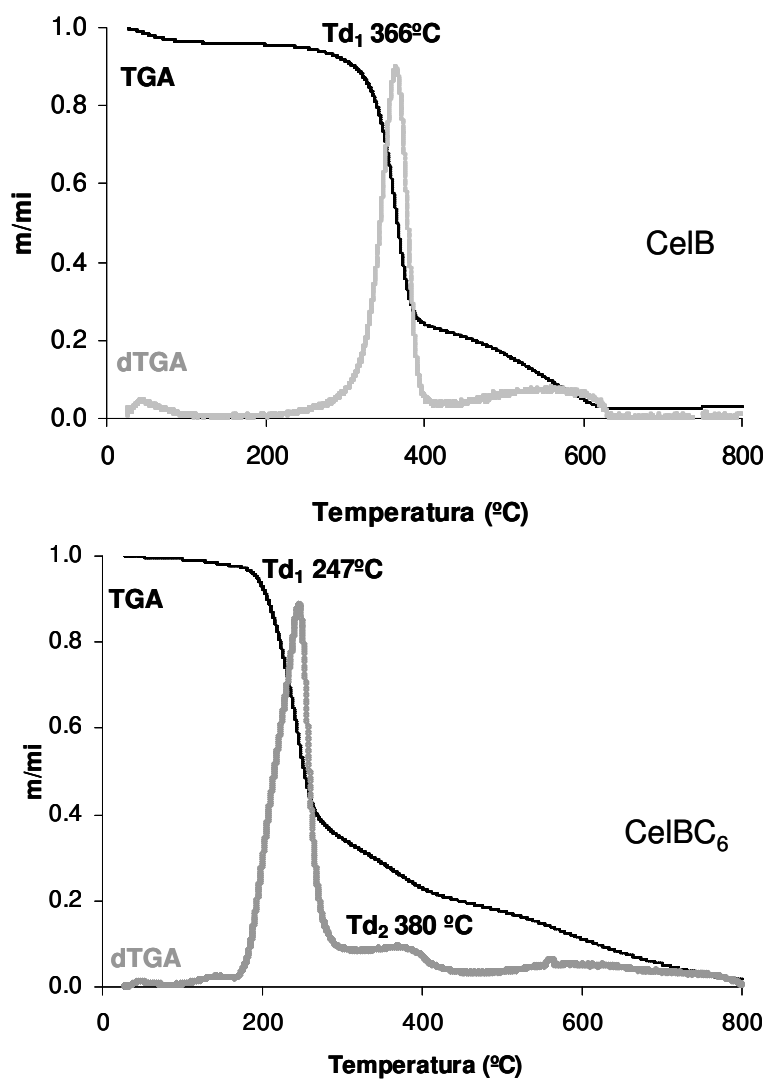


Figura 2.10 – Termogramas dos filmes de celulose bacteriana antes CelB e após modificação CelBC₆.

Tabela 2.8 – Dados termogravimétricos da celulose bacteriana antes (CelB) e depois da reação de esterificação com cloreto de hexanoílo (CelBC₆).

Amostra	DS	Perda de massa a 100°C (%)	Td ₁ (°C)	Td ₁ (°C)	Td ₂ (°C)
CelB	-	3,60	240	366 (50) ^a	-
CelBC ₆	0,44	0,71	160	247 (45)	380 (75)

^a Valores entre parêntesis referem-se à percentagem de decomposição em Td₁ e Td₂

2.1.2.5 Espectroscopia de Difracção de Raios-X (XRD) da celulose bacteriana

Os difractogramas de Raios-X da celulose bacteriana antes (CelB) e após esterificação (CelBC₆) estão representados na Figura 2.11.

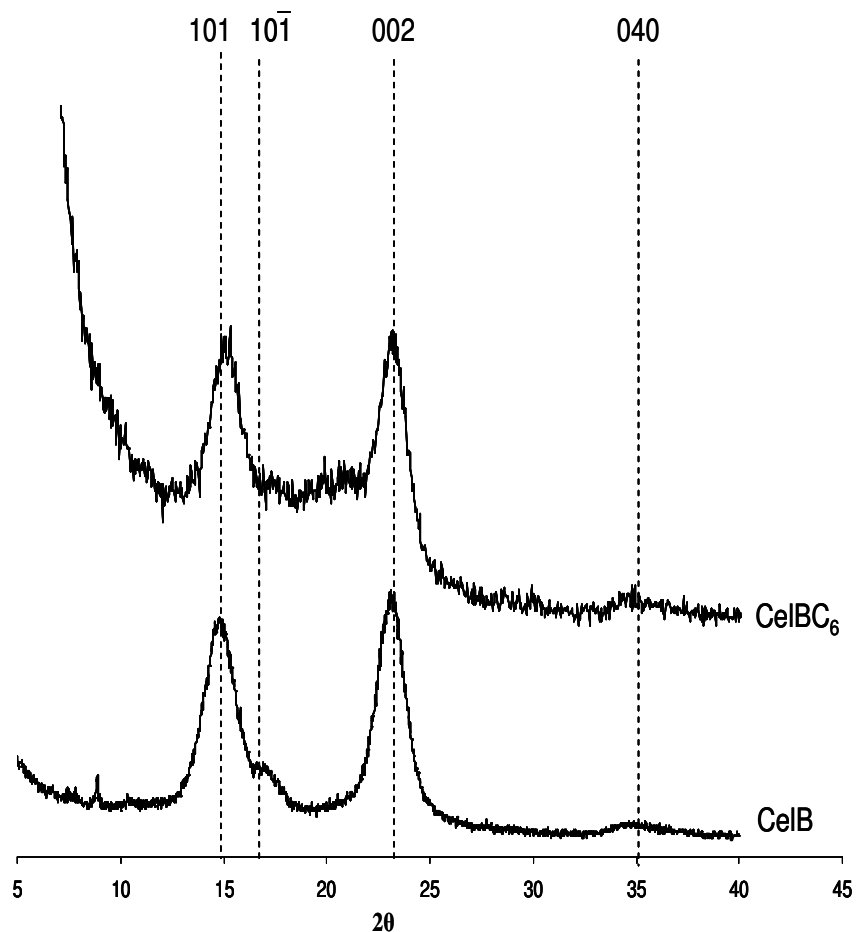


Figura 2.11 – Difractogramas de Raios-X dos filmes de celulose bacteriana não modificados (CelB) e modificados com cloreto de hexanoílo (CelBC₆).

A celulose bacteriana não modificada apresenta um padrão de difracção de Raios-X típico da celulose I [51], com os principais picos de difracção a cerca de 2θ 14,8, 16,8, 23,3 e 34,9, associados normalmente aos planos de difracção 101, $10\bar{1}$, 002 e 040 [53-55].

Os substratos de celulose bacteriana após a modificação CelBC₆ preservaram o padrão de difracção Raios-X essencialmente típico de CelB (Figura 2.11) o que confirma mais uma vez que a esterificação ocorreu à superfície sem afectar a estrutura interna da

celulose bacteriana. No entanto, verificou-se um aumento da intensidade difracção para CelBC₆ na zona amorfa entre 2θ 16° e 20° (Figura 2.11), que é atribuída a regiões menos ordenadas das cadeias de celulose [51].

Neste trabalho, os diferentes substratos estudados após modificação com cloretos ácidos sofrem um ligeiro aumento do seu conteúdo amorfo devido à substituição dos grupos OH livres das suas estruturas por ácidos gordos [52]. Esta evidência experimental verificada nas análises de difracção de Raios-X comprova a diminuição da estabilidade térmica após a esterificação discutida anteriormente para os filmes de celofane e celulose bacteriana.

2.2 Determinação da permeabilidade

2.2.1 Permeabilidade ao vapor de água (WVP)

Neste trabalho, utilizou-se o método do dissecador (“*desiccant method*”) preconizado no procedimento ASTM 96-95 [56] para avaliar o efeito da modificação com cloretos de hexanoílo e dodecanoílo na permeabilidade ao vapor de água dos substratos celulósicos em estudo. A taxa de transmissão do vapor de água (WVTR) de cada membrana foi determinada a partir da equação 4.4, enquanto que a permeabilidade ao vapor de água (WVP) das amostras foi calculada a partir da equação 4.5.

A WVP para os filmes de celofane não modificados Cel e modificados CelC₆ e CelC₁₂ (Tabela 2.9) foram determinadas a $21,9 \pm 0,1^\circ\text{C}$ para 45% de humidade relativa (HR) por utilização de uma solução aquosa saturada de nitrato de magnésio. Para a determinação da WVP de Cel, CelC₆ e CelC₁₂ foram medidas em simultâneo as variações de massa em função do tempo para três membranas de cada uma das amostras. Na Tabela 2.9 estão apresentados os valores obtidos para WVTR e os respectivos coeficientes de correlação (R^2), assim como os valores de WVP determinados para os filmes de celofane antes (Cel) e após a sua modificação química com cloretos de hexanoílo e dodecanoílo, respectivamente CelC₆ e CelC₁₂.

A permeabilidade ao vapor de água (WVP) obtida para os filmes de celofane não modificados foi de $(8,1 \pm 0,2) \times 10^{-13} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$. Este valor de WVP não pode ser comparado com os obtidos por outros autores para filmes de celofane [57-60], pois os métodos e as condições de determinação da WVP assim como a natureza do celofane são diferentes dos utilizados neste trabalho. Por exemplo *Morillon et al.* [57] e *Martin-Polo et al.* [58] determinam a permeabilidade ao vapor de água de filmes de celofane a 25°C para uma diferença entre 22 e 85% de humidade relativa.

No ponto 2.1.1.3 deste trabalho foi demonstrado através da medição dos ângulos de contacto que o celofane não modificado é um filme de natureza hidrofílica. Sendo esperado que ofereça uma fraca propriedade de barreira em relação à água comparativamente com outros polímeros convencionais. Por exemplo, *Morillon et al.* [57] demonstrou que, nas mesmas condições, o polietileno tem uma WVP com uma ordem de grandeza inferior à

WVP do celofane. No entanto, verificou-se que a esterificação dos filmes de celofane com cloretos de ácidos gordos, CelC₆ e CelC₁₂, provoca uma diminuição significativa na WVP de 43,2% e 45,7%, respectivamente. (Tabela 2.9). Este decréscimo na WVP ocorre devido à inserção de cadeias carbonadas na superfície do celofane, que diminui a sua afinidade para as moléculas de água. Apesar da modificação ser apenas superficial, verificou-se um aumento significativo das propriedades de barreira do celofane em relação ao vapor de água.

Tabela 2.9 – Valores de espessura, taxa de transmissão do vapor de água (WVTR) e respectivo coeficiente de correlação (R^2) das membranas usadas para determinar a permeabilidade ao vapor de água (WVP), a $21,9 \pm 0,1^\circ\text{C}$ e 45%HR, das amostras de filmes de celofane não modificados Cel e modificados CelC₆ e CelC₁₂.

Amostra	Espessura ^a (μm)	WVTR ($10^{-4} \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	R^2	WVP ($10^{-13} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)
Cel	52 ± 3	19,0	0,999	$8,1 \pm 0,2$
	46 ± 1	20,4	0,998	
	45 ± 2	20,9	0,998	
CelC ₆	46 ± 3	11,5	0,999	$4,6 \pm 0,2$ (43,2) ^b
	48 ± 2	11,2	0,998	
	43 ± 1	12,7	0,996	
CelC ₁₂	40 ± 1	12,5	0,999	$4,4 \pm 1,4$ (45,7)
	43 ± 1	15,9	0,995	
	44 ± 2	8,6	0,999	

^a Os valores são apresentados como a média de cinco determinações.

^b Valores entre parêntesis referem-se à percentagem de diminuição da WVP do celofane modificado em relação ao não modificado

A partir da Tabela 2.9 também é possível concluir que a modificação do celofane com cloretos de dodecanoílo CelC₁₂ promoveu uma diminuição de 4,3% da WVP em relação ao celofane modificado com cloreto de hexanoílo CelC₆. De salientar que um dos valores obtidos para WVTR de CelC₁₂ é bastante diferente dos outros dois. No entanto, utilizando a média dos três valores de WVTR obtêm-se resultados próximos dos esperados tendo em conta os resultados obtidos nas várias técnicas de caracterização.

A determinação da permeabilidade da WVP para a celulose bacteriana não modificada CelB e modificada CelBC₆ foi realizada a $25,6 \pm 0,2^\circ\text{C}$ para $44 \pm 1\%$ de humidade relativa, foi determinada experimentalmente por utilização de uma solução aquosa saturada de nitrato de magnésio. Para a determinação da WVP de CelB e CelBC₆ foram utilizadas, respectivamente, três e duas membranas de cada uma das amostras. Na Tabela 2.10 são apresentados os valores de WVTR e os respectivos coeficientes de correlação (R^2), assim como as WVP obtidas para este substrato celulósico antes CelB e após modificação com o cloreto de hexanoílo CelBC₆.

Tabela 2.10 – Valores de espessura, taxa de transmissão do vapor de água (WVTR) e respectivo coeficiente de correlação (R^2) das membranas usadas para determinar a permeabilidade ao vapor de água (WVP), a $25,6 \pm 0,2^\circ\text{C}$ e $44 \pm 1\%$ HR das amostras de celulose bacteriana não modificada CelB e modificada CelBC₆.

Amostra	Espessura ^a (μm)	WVTR ($10^{-4} \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	R^2	WVP ($10^{-13} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)
CelB	78 ± 18	11,7	0,998	$6,0 \pm 0,3$
	70 ± 15	12,0	0,999	
	70 ± 13	12,0	0,999	
CelBC ₆	78 ± 9	8,1	0,997	$4,5 \pm 0,2 (25,0)^b$
	80 ± 9	8,5	0,999	

^a Os valores são apresentados como a média de cinco determinações.

^b Valor entre parêntesis refere-se à percentagem de diminuição da WVP da celulose bacteriana modificado em relação à não modificada.

A WVP obtida para a celulose bacteriana não modificada foi de $(6,0 \pm 0,3) \times 10^{-13} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, sendo este valor inferior ao do celofane (Figura 2.12). Este facto pode ser explicado pela diferença do grau de cristalinidade entre os dois substratos celulósicos. Normalmente a celulose bacteriana possui um grau de cristalinidade entre 60 e 90% [9], que é relativamente superior ao dos filmes de celulose regenerada que se encontra entre 40 a 45% [4]. Uma vez que a permeabilidade nas regiões cristalinas do material é muito baixa ou praticamente nula, e a proporção de zonas amorfas existentes na celulose bacteriana é inferior à do celofane, a WVP da celulose bacteriana será também inferior à do celofane.

A partir Tabela 2.10 verifica-se que, tal como tinha acontecido para os filmes de celofane, a esterificação com o cloreto de hexanoílo CelBC₆ promove uma diminuição na

WVP relativamente a CelB, mas neste caso o decréscimo é apenas de 25,0%. No entanto, também se verificou que após a modificação com o cloreto de hexanoílo, ambos os substratos celulósicos (CelC₆ e CelBC₆) adquirem uma WVP praticamente igual (Figura 2.12), apesar do grau de substituição determinado para CelBC₆ (DS=0,44) ser bastante superior ao previsto para CelC₆.

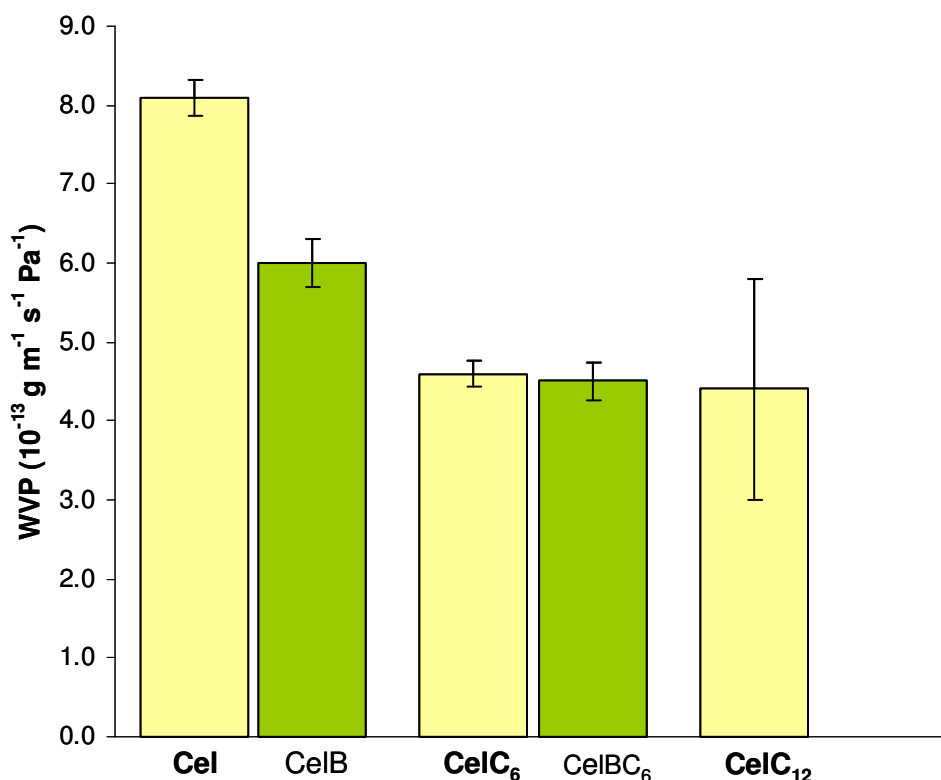


Figura 2.12 – Permeabilidade ao vapor de água (WVP) dos filmes de celofane e da celulose bacteriana antes (Cel e CelB) e após esterificação com os cloretos ácidos (CelC₆, CelBC₆ e CelC₁₂).

Para o caso dos filmes de celofane não modificados e modificados com cloretos de hexanoílo foi realizado um estudo mais aprofundado da WVP, tendo-se variado a humidade relativa da atmosfera do sistema, por utilização de diferentes soluções aquosas saturadas de cloreto de magnésio, de cloreto de sódio e de cloreto de bário, e determinando a permeabilidade ao vapor de água pelo mesmo método.

Nos ensaios da variação da humidade relativa, para todas as determinações de WVP de Cel e CelC₆ foram utilizadas três membranas de cada uma das amostras.

Na Tabela 2.11 é possível observar os valores de WVTR e respectivos R^2 para as várias membranas, assim como os valores de WVP determinados para Cel e CelC₆ a $25,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$ e $32 \pm 1\%$ de humidade relativa, devido à presença de uma solução aquosa saturada de cloreto de magnésio no interior do sistema.

Tabela 2.11 – Valores de espessura, taxa de transmissão do vapor de água (WVTR) e respectivo coeficiente de correlação (R^2) das membranas usadas para determinar a permeabilidade ao vapor de água (WVP), a $25,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$ e $32 \pm 1\%$ HR, das amostras de Cel e CelC₆.

Amostra	Espessura ^a (μm)	WVTR ($10^{-4} \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	R^2	WVP ($10^{-13} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)
Cel	41 ± 1	8,5	0,992	$3,4 \pm 0,1$
	42 ± 2	8,4	0,992	
	37 ± 2	9,6	0,990	
CelC ₆	39 ± 2	2,0	0,994	$0,7 \pm 0,1$ (79,4) ^b
	36 ± 3	2,0	0,993	
	39 ± 1	1,8	0,997	

^a Os valores são apresentados como a média de cinco determinações.

^b Valor entre parêntesis refere-se à percentagem de diminuição da WVP do celofane modificado em relação ao não modificado.

A aproximadamente 32%HR verifica-se que a WVP dos filmes de celofane Cel ($3,4 \times 10^{-13} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) diminui bastante relativamente à WVP determinada a 45%HR ($8,1 \times 10^{-13} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) assim como as WVTR das várias membranas, o que indica que à medida que diminui a humidade relativa a WVTR decresce e consequentemente a WVP destes materiais também diminui (Figura 2.13). A partir da Tabela 2.12 verifica-se, que neste caso, a WVP do celofane modificado diminui bastante (79,4%) relativamente ao celofane não modificado (Figura 2.14).

Os valores de WVTR, R^2 obtidos para a determinação da WVP de Cel e CelC₆ a $26,2 \pm 0,5^\circ\text{C}$ e $72 \pm 3\%$ de humidade relativa, devido à presença de uma solução aquosa de cloreto de sódio, estão apresentados na Tabela 2.12.

Tabela 2.12 – Valores de espessura, taxa de transmissão do vapor de água (WVTR) e respectivo coeficiente de correlação (R^2) das membranas usadas para determinar a permeabilidade ao vapor de água (WVP), a $26,2 \pm 0,5^\circ\text{C}$ e $72 \pm 3\%\text{HR}$, das amostras de Cel e CelC₆

Amostra	Espessura ^a (μm)	WVTR ($10^{-4} \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	R^2	WVP ($10^{-13} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)
Cel	47 ± 2	82,8	0,998	$15,1 \pm 0,8$
	41 ± 1	86,1	0,998	
	46 ± 2	79,4	0,998	
CelC ₆	38 ± 1	74,5	0,999	$8,6 \pm 2,6 (43,1)^b$
	38 ± 1	44,3	0,997	
	38 ± 1	47,6	0,997	

^a Os valores são apresentados como a média de cinco determinações.

^b Valor entre parêntesis refere-se à percentagem de diminuição da WVP do celofane modificado em relação ao não modificado.

Neste caso, a aproximadamente 72%HR verifica-se que a WVP dos filmes de celofane Cel ($15,1 \times 10^{-13} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) aumenta relativamente à WVP determinada inicialmente a 45%HR ($8,1 \times 10^{-13} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$). Esta ocorrência sugere que à medida que aumenta a humidade relativa do sistema a WVTR assim como a WVP destes materiais também aumenta (Figura 2.13). Verifica-se também, a partir da Tabela 2.12, que a WVP de CelC₆ diminui 43,1% relativamente à WVP de Cel, ou seja, a apesar do aumento da humidade relativa, a variação ao nível da percentagem de diminuição da permeabilidade ao vapor de água entre filmes de celofane antes e após a modificação é idêntica ao que se verificou para estes materiais a 45% de humidade relativa (Figura 2.14). É de salientar que um dos valores de WVTR obtido para CelC₆ se encontra bastante afastado dos outros dois.

Por fim, efectuou-se ainda determinações da WVP das amostras de Cel e CelC₆ a $25,4 \pm 0,2^\circ\text{C}$ e $80 \pm 1\%$ de humidade relativa, neste caso, devido à presença de uma solução aquosa saturada de cloreto de bário. Estes valores e os de WVP e respectivos R^2 estão apresentados na Tabela 2.13.

Tabela 2.13 – Valores de espessura, taxa de transmissão do vapor de água (WVTR) e respectivo coeficiente de correlação (R^2) das membranas usadas para determinar a permeabilidade ao vapor de água (WVP), a $25,4 \pm 0,2^\circ\text{C}$ e $80 \pm 1\%\text{HR}$, das amostras de Cel e CelC₆

Amostra	Espessura ^a (μm)	WVTR ($10^{-4} \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	R^2	WVP ($10^{-13} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)
Cel	56 ± 1	103,5	0,997	$23,0 \pm 1,4$
	59 ± 1	107,4	0,993	
	54 ± 1	104,9	0,996	
CelC ₆	41 ± 1	69,4	0,995	$12,6 \pm 2,3(45,2)^b$
	43 ± 2	70,2	0,996	
	46 ± 1	85,4	0,993	

^a Os valores são apresentados como a média de cinco determinações.

^b Valor entre parêntesis refere-se à percentagem de diminuição da WVP do celofane modificado em relação ao não modificado.

A aproximadamente 80%HR verifica-se que a WVP de Cel ($23,0 \times 10^{-13} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) aumenta bastante comparada com a WVP determinada a 72%HR ($15,1 \times 10^{-13} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$), apesar do incremento da humidade relativa do sistema ter sido apenas de 8%. O que suporta a sugestão dada no caso anterior quando as WVP a 45 e 72% de humidade relativa foram comparadas (Figura 2.13). Mais uma vez, também neste caso, a WVP de CelC₆ diminui 45,2% relativamente à WVP de Cel (Figura 2.14).

O comportamento da WVP dos filmes de Cel e CelC₆ em função da percentagem de humidade relativa (Figura 2.13) é igual. Este comportamento é também idêntico ao demonstrado na literatura para filmes de um outro polissacarídeo, o amido [61].

A partir da Figura 2.14, pode-se afirmar que existe uma diminuição de cerca de 50% da WVP da CelC₆ relativamente à Cel para todas as humidades relativas estudadas.

Através deste estudo, é também possível verificar a importância da humidade relativa na permeabilidade ao vapor de água deste substrato celulósico, pois o mesmo material comporta-se de forma diferente conforme as condições climáticas onde poderá ser utilizado, por exemplo utilizar Cel numa região com 45%HR praticamente equivale a utilizar CelC₆ numa região com 80%HR.

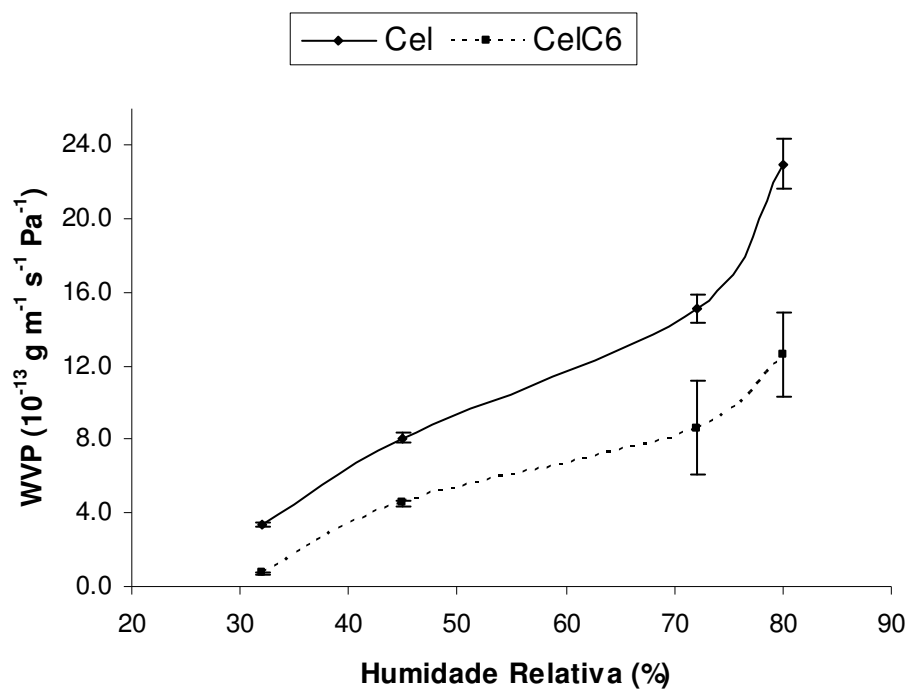


Figura 2.13 – Permeabilidade ao vapor de água (WVP) dos filmes de celofane antes (Cel) e após modificação (CelC₆) em função da percentagem de humidade relativa presente na atmosfera do sistema.

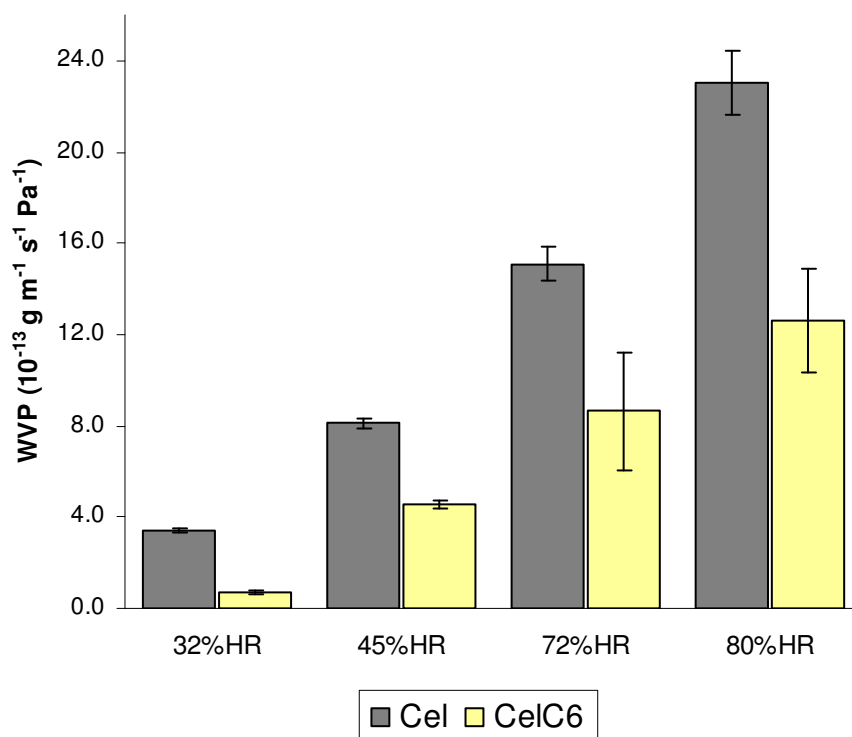


Figura 2.14 – Permeabilidade ao vapor de água (WVP) dos filmes de celofane antes (Cel) e após a esterificação com o cloreto de hexanoílo (CelC₆) a aproximadamente 32, 45, 72 e 80%HR.

2.2.2 Permeabilidade ao oxigénio e dióxido de carbono

Para a determinação da permeabilidade ao oxigénio e ao dióxido de carbono dos filmes de celofane não modificados Cel e modificados com cloretos de hexanoílo utilizou-se um método baseado na variação de pressão, normalmente denominado de “*time-lag*” [62]. O fluxo de gás permeado (F_{CO_2} e F_{O_2}) foi determinado a partir da regressão linear do aumento da pressão em função do tempo ($\Delta p/\Delta t$) através de uma determinada área de superfície activa, enquanto que a permeabilidade (P_{CO_2} e P_{O_2}) foi calculada a partir da equação 4.7.

Como já foi referido anteriormente, experimentalmente é possível a partir de um único ensaio onde esteja implementado o método de “*time lag*”, calcular os coeficientes de difusão, permeabilidade e solubilidade. No entanto, neste trabalho foi apenas possível obter os coeficientes de permeabilidade pois verificou-se que não se conseguia observar o tempo que se demorava a atingir um fluxo constante (“*time-lag*”). Na Figura 2.15 está representado o gráfico da variação de pressão de dióxido de carbono permeado em função do tempo obtido para filmes de celofane modificados com cloretos de hexanoílo onde se pode verificar este facto.

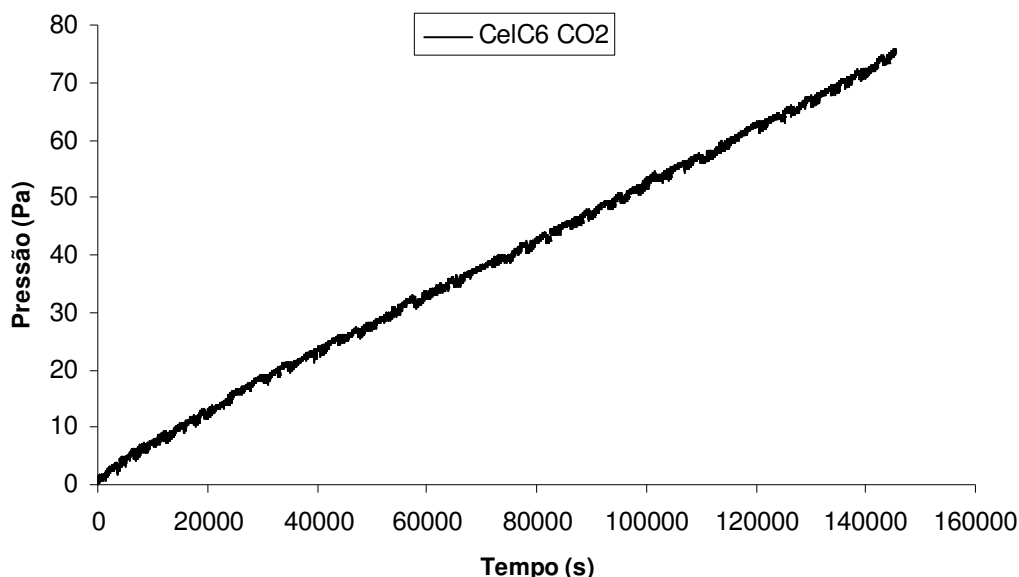


Figura 2.15 – Variação da pressão (Pa) de dióxido de carbono permeado, através de um filme de celofane modificado com cloretos de hexanoílo, ao longo do tempo (s).

Este acontecimento pode estar relacionado com o facto do vácuo conseguido, através da bomba utilizada na montagem experimental do aparelho, não ser suficiente para evacuar todo o gás que a membrana possa conter antes de expor novamente uma das suas superfícies à pressão de gás da alimentação. Portanto, como não foi possível determinar o “time-lag” não foram calculados os coeficientes de difusão e de solubilidade, já a permeabilidade foi calculada em condições de estado estacionário, quando a quantidade de gás que atravessa a membrana aumenta linearmente com o tempo (Figura 2.15).

A permeabilidade ao dióxido de carbono (P_{CO_2}) para filmes de celofane não modificados Cel e modificados CelC₆ foi determinada a 0% de humidade relativa. Foram realizados três ensaios com uma membrana de cada uma das amostras. Na Tabela 2.14 estão apresentados os valores obtidos para o fluxo de dióxido de carbono permeado (F_{CO_2}) e os respectivos coeficientes de correlação (R^2), assim como os valores de P_{CO_2} determinados para Cel e CelC₆.

Tabela 2.14 – Valores de espessura (ℓ) das membranas, fluxo de dióxido de carbono permeado (F_{CO_2}) e respectivos coeficiente de correlação (R^2) e temperatura (T) dos ensaios realizados para determinar a permeabilidade ao dióxido de carbono (P_{CO_2}), das amostras de Cel e CelC₆.

Amostra	ℓ^a (μm)	F_{CO_2} ($\text{Pa m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	R^2	T (K)	P_{CO_2} ($10^{-20} \text{ m}^3 \text{ m m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)	P_{CO_2} (barrer)
Cel	37 ± 1	0,42	0,994	296,17	$4,71 \pm 0,39$	0,0063
		0,37	0,993	296,14		
		0,36	0,993	296,17		
CelC ₆	36 ± 1	0,32	0,989	295,78	$3,98 \pm 0,29$	0,0053
		0,36	0,992	295,81		
		0,35	0,992	295,84		

^a Os valores são apresentados como a média de três determinações

A permeabilidade ao dióxido de carbono (P_{CO_2}) obtida para a membrana de celofane não modificada foi de $(4,71 \pm 0,39) \times 10^{-20} \text{ m}^3 \text{ m m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$. Este valor não pode ser comparado com valores obtidos ou referidos por outros autores para filmes de celofane [47, 63], já que os métodos, condições de humidade relativa e temperatura das medições,

assim como as naturezas do celofane são diferentes das utilizadas neste trabalho. Por exemplo, *Wu et al.* determinou a permeabilidade ao dióxido de carbono de membranas de celulose com um grau de intumescimento de aproximadamente 60%.

Para o celofane não modificado o valor da P_{CO_2} (0,0063 barrer) é bastante baixo comparativamente com os valores da P_{CO_2} de outros polímeros, como por exemplo do poliestireno (8,8 barrer), do poli(tereftalato de etileno) (0.15 barrer) ou do polietileno de alta densidade (3,5 barrer) [43], como era esperado inicialmente, pois os filmes de celulose regenerada possuem um grau de cristalinidade elevado (entre 40 a 45% [4]) e também uma polaridade elevada devido à presença de grupos hidroxilo na sua estrutura, sendo assim uma excelente barreira a gases.

A partir da Tabela 2.14 e da Figura 2.16 é possível verificar que a modificação com cloretos de hexanoílo diminui ligeiramente a P_{CO_2} do celofane. No entanto, se forem consideradas as barras de erro das duas determinações conclui-se que a modificação não altera a P_{CO_2} . Como já foi referido anteriormente, a modificação do celofane com os cloretos de hexanoílo ocorreu apenas à superfície, sendo o grau de substituição muito baixo, então a quantidade de cadeias inseridas na superfície deste substrato pode não ter sido suficiente para alterar a P_{CO_2} . A modificação de fibras de celulose com cloretos de ácidos gordos com oito ou mais carbonos, para graus de substituição elevados, aumenta permeabilidade a gases em relação ao substrato celulósico não modificado [64].

A permeabilidade ao oxigénio (P_{O_2}) para filmes de celofane modificados CelC₆ foi determinada a 0% de humidade relativa a fim de fazer uma comparação da permeabilidade entre dois gases diferentes no mesmo material. Mais uma vez, foram realizados três ensaios com uma membrana de CelC₆. Na Tabela 2.15 são apresentados os valores obtidos para o fluxo de oxigénio permeado (F_{O_2}) e os respectivos coeficientes de correlação (R^2), assim como o valor da P_{O_2} determinado para CelC₆.

A partir da Figura 2.16, tendo em conta as barras de erro da P_{O_2} e P_{CO_2} para a membrana de CelC₆, verifica-se que a permeabilidade dos dois gases neste material é muito semelhante. Para a maioria dos filmes poliméricos a P_{CO_2} é relativamente maior que a P_{O_2} [43, 63, 65]. Neste trabalho, os valores da P_{CO_2} e P_{O_2} não diferem significativamente, o que pode ser devido ao facto dos valores serem baixos e tendo estas medidas sido efectuadas no limite de detecção do método, e por isso não é possível concluir acerca das diferenças de permeabilidade relativamente a estes dois gases.

Tabela 2.15 – Valores de espessura (ℓ), fluxo de oxigênio permeado (F_{O_2}) e respectivos coeficiente de correlação (R^2) e temperatura (T) dos ensaios realizados para determinar a permeabilidade ao oxigênio (P_{O_2}) da membrana de CelC₆.

Amostra	ℓ^a (μm)	F_{O_2} ($\text{Pa m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	R^2	T (K)	P_{O_2} ($10^{-20} \text{ m}^3 \text{ m m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)	P_{O_2} (barrer)
CelC ₆	37 ± 1	0,34	0,971	295,61	$3,67 \pm 0,17$	0,0049
		0,31	0,974	295,61		
		0,33	0,972	295,60		

^a Os valores são apresentados como a média de três determinações.

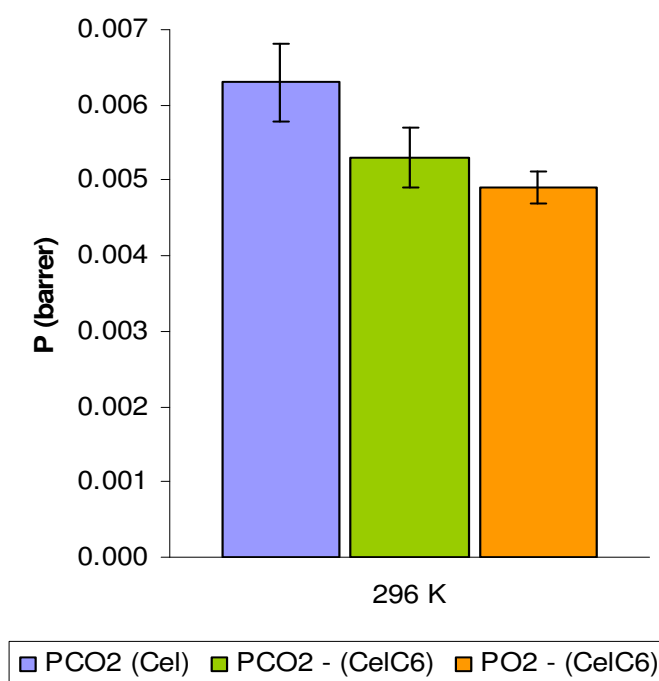


Figura 2.16 – Permeabilidade ao dióxido de carbono (P_{CO_2}) do celoofane antes Cel e após a modificação com cloretos de hexanóflor CelC₆ e da permeabilidade ao oxigênio (P_{O_2}) de CelC₆.

3 CONCLUSÕES FINAIS E TRABALHO FUTURO

O presente trabalho incidiu sobre a modificação química heterogénea controlada de dois substratos celulósicos, celofane e celulose bacteriana, e a sua posterior caracterização e avaliação da permeabilidade tendo em vista a possível aplicação na produção de novos materiais para embalagens alimentares. Através da observação e análise da evolução das reacções de modificação utilizando a técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR), concluiu-se que as condições de tempo e temperatura mais adequadas para a ocorrência da reacção de esterificação dos substratos celulósicos em estudo são: 30 min a 80°C para a reacção dos filmes de celofane com cloretos de hexanoílo; 50 min a 80°C para a reacção dos filmes de celofane com cloretos de dodecanoílo; e 50 min a 115°C para a reacção da celulose bacteriana com cloretos de hexanoílo.

A esterificação dos substratos de celulose com os cloretos ácidos ocorreu maioritariamente à superfície, dado que foi utilizado um solvente (tolueno) que não provoca o intumescimento dos materiais. Este facto foi comprovado pela obtenção de graus de substituição reduzidos e pela preservação do padrão de difracção de Raios-X típico dos substratos não modificados. No entanto, verificou-se que os filmes de celofane e celulose bacteriana modificados são termicamente menos estáveis que os não modificados, pois degradam-se a temperaturas relativamente inferiores.

Apesar do grau de substituição dos grupos OH por cadeias alifáticas ser baixo, verificou-se que os substratos celulósicos modificados adquiriram hidrofobicidade considerável que foi verificada pela diminuição do valor da componente polar da energia de superfície. Sendo assim, foi possível concluir que apenas uma reduzida esterificação com cloretos de ácidos é suficiente para conferir hidrofobicidade aos filmes de celofane e à celulose bacteriana.

A hidrofobicidade dos substratos celulósicos modificados com cloretos ácidos foi ainda ser verificada a partir dos valores de permeabilidade ao vapor de água (WVP) que diminuem consideravelmente em relação aos não modificados. A presença de cadeias carbonadas longas na superfície dos filmes de celofane e na celulose bacteriana aumenta as propriedades de barreira destes materiais relativamente ao vapor de água, como era esperado inicialmente. Verificou-se também que a WVP dos filmes de celofane e celofane modificado com cloretos de hexanoílo aumenta com o aumento da humidade relativa, não existindo uma relação monótona em toda a gama de humidade relativa estudada. De forma simplista pode-se afirmar que existe uma diminuição de cerca de 50% na WVP dos filmes esterificados relativamente aos não esterificados para todas as humidades relativas estudadas.

A permeabilidade dos filmes de celofane não modificados ao dióxido de carbono em condições de 0% de humidade relativa é muito baixa comparativamente a outros polímeros, o que confirma as suas excelentes propriedades de barreira a gases. A modificação dos filmes de celofane com cloretos de hexanoílo não altera significativamente a P_{CO_2} . Verificou-se também que a permeabilidade ao oxigénio e ao dióxido de carbono, em condições de 0% de humidade relativa, de filmes de celofane esterificados com cloretos de hexanoílo são muito baixas e praticamente não diferem.

Este trabalho permitiu demonstrar que a modificação química heterogénea controlada de substratos celulósicos com cloretos de ácidos gordos representa um exemplo interessante de preparação de novos materiais poliméricos biodegradáveis, obtidos a partir de fontes renováveis, com utilização na indústria de embalagem alimentares, já que a modificação superficial com ácidos gordos torna-os mais hidrofóbicos e, consequentemente provoca um aumento das suas propriedades de barreira ao vapor de água, propriedade muito importante para a preservação e manutenção da qualidade de alimentos frescos. Contudo, existem alguns tópicos que precisam de ser clarificados e até melhorados, e que assim surgem como algumas propostas de trabalho futuro:

- Determinar a permeabilidade ao vapor de água destes substratos num sistema onde seja possível controlar a temperatura e a humidade relativa, para ser possível efectuar um estudo mais detalhado fazendo variar estes dois parâmetros de forma a poderem-se estabelecer correlações simples de carácter prático;

- Estudo da permeabilidade dos filmes de celofane modificados com cloretos de ácido gordos a gases, sob diferentes condições de humidade relativa e a diferentes temperaturas;
- Desenvolver e otimizar as condições da reacção de modificação heterogénea com cloretos de ácidos gordos para outros polissacarídeos biodegradáveis, como por exemplo o quitosano e, encontrar uma forma mais “limpa” de efectuar a reacção sem tolueno e piridina, posteriormente estudar a sua permeabilidade ao vapor de água e aos gases;

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos os materiais utilizados, os métodos de modificação química do celofane e da celulose bacteriana, as técnicas de caracterização utilizadas para avaliar as suas propriedades físico-químicas e os métodos utilizados para determinar a permeabilidade destes materiais a vapor de água, oxigénio e dióxido de carbono.

4.1 Materiais e solventes

Neste trabalho foram usados dois substratos celulósicos diferentes: filme de celofane, na forma de membrana de celulose para diálises (Sigma-Aldrich D9402) e celulose bacteriana, produzida pela *Acetobacter xylinum* na forma hidratada (~95%), antes de ser utilizada foi congelada e liofilizada. Antes das reacções de modificação, o celofane e a celulose bacteriana foram secos numa estufa de vazio a 40°C, na presença de pentóxido de fósforo, durante aproximadamente 24h e, posteriormente guardados no exsiccador.

Os ácidos hexanóico ou n-capróico ($C_6H_{12}O_2$, 99%) e dodecanóico, ($C_{12}H_{24}O_2$, 99%) foram fornecidos pela Sigma-Aldrich, enquanto que o cloreto de tionilo ($SOCl_2$, $\geq 99\%$) foi adquirido à Fluka.

Os solventes usados ao longo do trabalho, diclorometano (CH_2Cl_2 , Analytical Reagent Grade, Fisher Scientific), acetona (C_3H_6O , Analytical Reagent Grade, Fisher Scientific), etanol (C_2H_6O , p.a., Riedel-deHaen), etilenoglicol ($C_2H_6O_2$, Merck), diiodometano (CH_2I_2 , Aldrich), formamida ($HCONH_2$, Sigma), tolueno ($C_6H_5CH_3$, p.a., Riedel-deHaen) e piridina (C_5H_5N), foram sempre que necessário, previamente secos e purificados. Nomeadamente, a piridina foi destilada e seca na presença de hidróxido de sódio, enquanto que o tolueno foi apenas seco com fio de sódio metálico.

4.2 Modificação química heterogénea controlada dos substratos celulósicos com ácidos gordos

Do ponto de vista experimental, a modificação do celofane e da celulose bacteriana com os ácidos gordos (C_6 e C_{12}) envolveu dois passos [15]. O primeiro passo consistiu na preparação dos respectivos cloretos de ácido e o segundo na esterificação propriamente dita dos materiais em estudo.

4.2.1 Preparação de cloretos de ácidos

Os cloretos de ácidos gordos foram preparados através da reacção do ácido gordo correspondente com 1.1 eq. de cloreto de tionilo ($SOCl_2$). As reacções ocorreram sob refluxo (Figura 4.1), à temperatura de $80^\circ C$, com agitação constante, durante 4 e 6 horas, respectivamente para o ácido hexanóico e dodecanóico. O condensador foi ligado a um frasco de lavagem cheio com uma solução aquosa concentrada de hidróxido de sódio, através de um tubo de vidro empacotado com sílica gel. No final das reacções, o excesso de cloreto de tionilo foi removido num evaporador rotativo de baixa pressão.

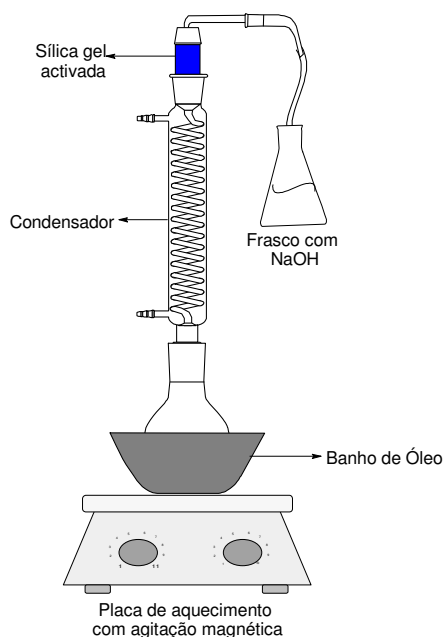


Figura 4.1 – Esquema da montagem da reacção de preparação de cloretos de ácidos gordos sob refluxo.

4.2.2 Reacção de esterificação

Para os substratos em estudo foi necessário efectuar a optimização das condições da reacção, nomeadamente o tempo e a temperatura. Os cloretos (1 equivalente relativamente ao material a modificar) de hexanoílo e de dodecanoílo foram colocadas num balão de fundo redondo. De seguida, a cada um dos cloretos adicionou-se tolueno seco (50 mL/g celulose), piridina (1 equivalente relativamente ao reagente) e, por fim, o filme celofane ou de celulose bacteriana. Depois de optimizadas as condições de tempo e temperatura, no caso do celofane as reacções decorreram a 80°C durante 30 minutos, e no caso da celulose bacteriana as reacções foram realizadas a 115°C durante 50 minutos. As reacções ocorreram em sistema fechado, sob refluxo, com agitação e a uma temperatura constante. No final das reacções, os materiais esterificados foram lavados sequencialmente e sob agitação com diclorometano, acetona, etanol, água e novamente com etanol, acetona e diclorometano. Por fim, o celofane e a celulose bacteriana foram secos numa estufa de vazio a 40°C durante 24 horas.

4.3 Técnicas de caracterização

4.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Os espectros de FTIR-ATR do celofane modificado e não modificado foram obtidos num espectómetro *Bruker IFS55*, equipado com uma célula horizontal *ATR Golden Gate Specac*. A resolução foi de 8 cm^{-1} após 128 scans. Enquanto que os espectros de infravermelho da celulose bacteriana modificada e não modificada foram adquiridos num espectómetro *Perkin Elmer*, equipado com a mesma célula horizontal *ATR Golden Gate Specac*, neste caso foi utilizada uma resolução de 4 cm^{-1} após 32 scans.

4.3.2 Determinação dos graus de substituição (DS): Análise Elementar (EA)

A composição, em percentagem de carbono (%C) e hidrogénio (%H) dos materiais modificados e não modificados foi determinada num analisador elementar *Leco CNHS 932*. Cada amostra foi analisada em triplicado.

A determinação dos graus de substituição dos filmes de celofane e celulose bacteriana modificados foi realizada a partir da análise elementar, tirando partido, no caso específico deste trabalho da percentagem de carbono proveniente das cadeias carbonadas do cloreto de hexanoílo introduzidas nas superfícies destes materiais. Neste trabalho, o DS dos filmes de celofane e da celulose bacteriana modificados com cloreto de hexanoílo foi calculado a partir da equação 4.1.

$$DS = \frac{162 \times \%C - 7200}{7200 - 98 \times \%C} \quad (4.1)$$

4.3.3 Determinação das energias de superfície: Ângulos de Contacto

Entre os métodos indirecto usados para estimar a energia de superfície dos sólidos, a medição de ângulos de contacto (θ) é um método simples, obtido através da

determinação do ângulo formado entre a tangente à gota do líquido e a superfície do sólido. Este ângulo é definido pelo equilíbrio mecânico da gota sob três tipos de tensões: sólido/vapor, sólido/líquido e líquido/vapor, como se pode ver na Figura 4.2. A determinação da energia de superfície através deste método obedece a uma relação de equilíbrio proposta por Young em 1805 [66].

A equação de Young (equação 4.2) expressa a relação existente entre a tensão superficial do sólido com o vapor (γ_{sv} – energia interfacial sólido-vapor), do sólido com o líquido (γ_{sl} – energia interfacial sólido-líquido) e do líquido com o vapor (γ_{lv} – energia interfacial líquido-vapor).

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta \quad (4.2)$$

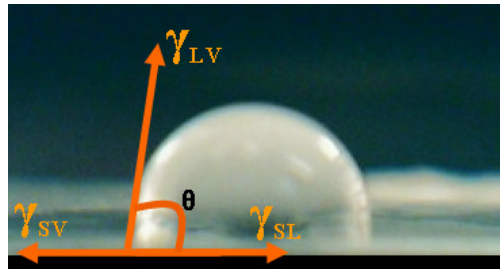


Figura 4.2 – Representação de uma gota de líquido depositada sobre uma superfície sólida, do ângulo formado entre ambos e dos elementos da equação de Young.

De entre os vários métodos de cálculo da energia de superfície que se baseiam na equação de Young relatados na literatura [66], o método de Owens-Wendt-Raeble-Kaeble (OWRK) é o mais utilizado. Owens e Wendt [66] propuseram a divisão da energia total de um sólido ou líquido em duas componentes – componente das forças dispersivas γ^d (componente dispersiva) e componente das ligações de hidrogénio γ^p (componente polar). A energia de interação das forças não dispersivas à superfície foi quantificada e incluída como a média geométrica das componentes não dispersivas do sólido e do líquido. A equação proposta (equação 4.3) é uma extensão da equação de Fowkes combinada com a equação de Dupré, na qual entra o ângulo de contacto (θ).

$$(1 + \cos \theta) \gamma_l = 2(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p}) \quad (4.3)$$

Em que γ_l é a tensão superficial do líquido, γ_l^d é a componente dispersiva do líquido, γ_s^d é a componente dispersiva do sólido, γ_l^p é a componente polar do líquido e γ_s^p é a componente polar do sólido.

Neste trabalho, os ângulos de contacto (θ) com água, etilenoglicol, formamida e diiodometano foram medidos num aparelho denominado “*Surface Energy Evaluation System*” (Figura 4.3) comercializado pela Universidade Brno (República Checa). Cada valor de ângulo de contacto é o valor médio resultante de três medições. As componentes polar (γ_s^p) e dispersiva (γ_s^d) e, a energia de superfície (γ_s) foram determinadas a partir da aproximação de Owens-Wendt.

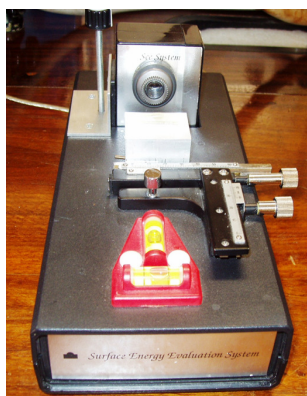


Figura 4.3 – Aparelho de medição de ângulos de contacto *Surface Energy Evaluation System*.

4.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica dos materiais foi realizada num analisador *Shimadzu TGA 50* equipado com uma célula de platina. As amostras foram sujeitas a degradação térmica, a uma velocidade de aquecimento constante de 10°C/min entre 25 e 800°C, sob atmosfera de azoto (20 mL/min).

4.3.5 Espectroscopia de Difracção de Raios-X (XRD)

As medições de difracção de Raios-X dos materiais em estudo foram realizadas num difractómetro *Phillips X'pert MPD*, usando radiação $K\alpha$ de cobre

4.4 Determinação da permeabilidade

4.4.1 Permeabilidade ao vapor de água (WVP)

O método usado nesta dissertação para a determinação da permeabilidade ao vapor de água baseou-se no método do dissecador (“*desiccant method*”) preconizado no procedimento ASTM 96-95 [56].

Amostras circulares (6 cm de diâmetro) de celofane e celulose bacteriana foram previamente acondicionadas durante dois dias, à temperatura ambiente numa atmosfera com aproximadamente 45% de humidade relativa, conseguida com uma solução aquosa saturada de nitrato de magnésio. A espessura das amostras foi medida em cinco locais diferentes, com um micrómetro digital *Mitutoya Corp.*, e para os cálculos considerou-se a média destes valores.

As amostras foram colocadas no cimo de caixas circulares, onde foram previamente depositadas aproximadamente 16 g de cloreto de cálcio anidro previamente seco a 200°C, durante duas horas. Este sal desempenhou a função de agente dissecador (0% HR). As caixas construídas em polimetilmetacrilato, possuíam um diâmetro interno de 5 cm e, a área exposta das amostras foi de 19.6 cm². A fixação das amostras foi feita com um anel e quatro parafusos para roscas de orelhas embutidos na face superior das paredes das caixas, como se pode ver na Figura 4.4.

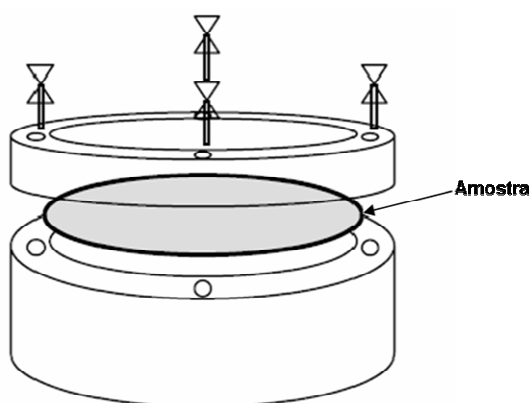


Figura 4.4 – Esquema das caixas para a determinação da permeabilidade ao vapor de água

As caixas foram rigorosamente pesadas e de seguida colocadas num sistema fechado com circulação de ar, como se pode ver na Figura 4.5. A circulação de ar foi conseguida através de uma ventoinha, com uma velocidade de movimentação de ar aproximadamente 152 m/min. Este sistema originou uma atmosfera com 43%HR para os substratos de celulose bacteriana e 45%HR para os filmes de celofane. Estes valores de humidade relativa foram conseguidos devido à presença de uma solução aquosa saturada de nitrato de magnésio. No interior do sistema foi colocado um termómetro/higrómetro digital *Termo Hygro Cole Parmer*, para avaliar a humidade relativa e a temperatura durante os ensaios. Em cada ensaio, foram realizadas oito medições de massa, de hora em hora, durante oito horas. Para cada amostra, foram efectuadas três réplicas.

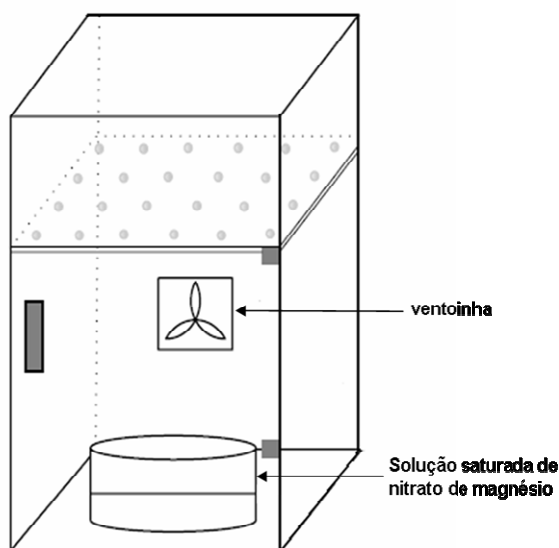


Figura 4.5 – Esquema do sistema usado para a determinação da permeabilidade ao vapor de água.

A taxa de transmissão do vapor de água (WVTR) foi determinada usando a equação 4.4 (ASTM E 96-95). Foram obtidas as regressões lineares dos ganhos de massa em função do tempo para cada réplica das amostras.

$$\text{WVTR} = \frac{\text{Declive}}{\text{Área da amostra exposta}} \quad (4.4)$$

A permeabilidade ao vapor de água (WVP) foi determinada de acordo com a equação 4.5:

$$\text{WVP} = \frac{\text{WVTR}}{\Delta P} \times \text{espessura da amostra} \quad (4.5)$$

Em que $\Delta P = S \times (R_1 - R_2)$, onde S representa a pressão de saturação de vapor à temperatura do ensaio, R_1 a humidade relativa dentro do sistema (HR=43 ou 45%) e R_2 a humidade relativa no interior da caixa que contém o dissecador (HR=0%). A pressão de saturação do vapor de água (S) foi calculada para cada ensaio a partir da Equação de *Antoine* (equação 4.6):

$$\text{Log (S)} = A - \left(\frac{B}{T + C} \right) \quad (4.6)$$

onde A, B e C são parâmetros da Equação de *Antoine* e T representa a temperatura à qual ocorreu o ensaio.

No caso do celofane não modificado e do modificado com cloretos de hexanoílo, este método foi também testado com soluções aquosas saturadas de outros sais para além do nitrato de magnésio. Foram utilizadas soluções aquosas saturadas de cloreto de magnésio, de cloreto de sódio e de cloreto de bário, que respectivamente produziram atmosferas no sistema de aproximadamente 32%, 72% e 80% de humidade relativa.

4.4.2 Permeabilidade ao oxigénio e dióxido de carbono

O método usado para a determinação da permeabilidade, dos filmes de celofane e celofane modificado com cloretos de hexanoílo ao dióxido de carbono e oxigénio, baseia-se na variação de pressão e é normalmente designado de “*time-lag*”. Este método permite não só calcular a permeabilidade mas também a difusão e a solubilidade.

O esquema do aparelho utilizado para colocar em prática o método do “*time-lag*” é apresentado na Figura 4.6 [62].

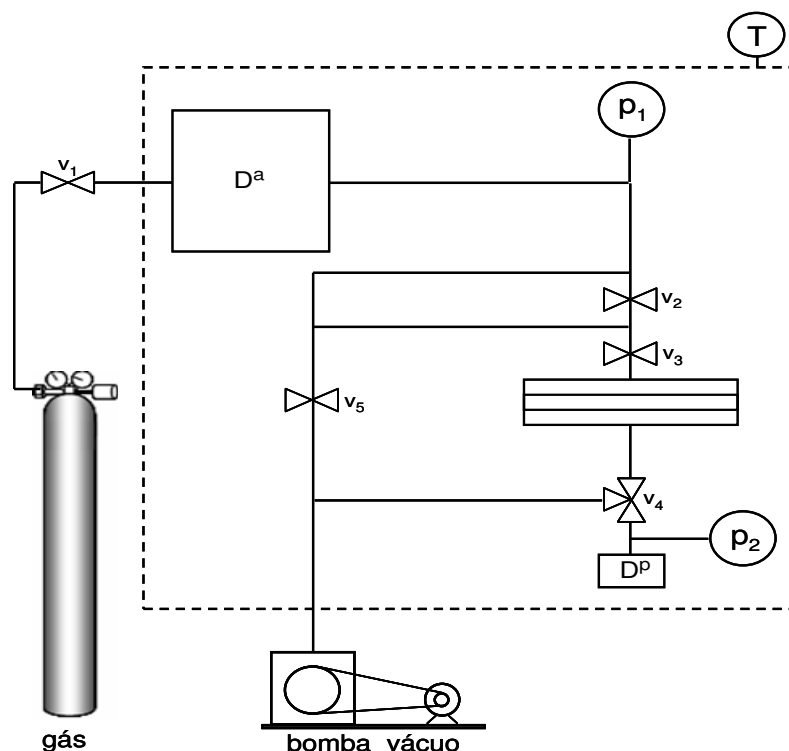


Figura 4.6 – Esquema representativo do aparelho onde está implementado o método de “time-lag”. p_1 e p_2 representa os sensores de pressão, v representa as válvulas manuais, D^a representa o depósito da alimentação, D^p representa o depósito do permeado e T representa o banho de ar termostaticado.

A instalação (Figura 4.6 e Figura 4.7) é composta por dois depósitos em aço inox, um de 5 dm^3 , designado por alimentação e outro de $34,2 \text{ cm}^3$ geralmente designado como depósito de permeado, cujo volume foi determinado por calibração com um gás inerte, N_2 . Estes tanques estão ligados a uma célula de permeabilidade com $13,9 \text{ cm}^2$ de área efectiva. A célula de permeação é composta por um disco sinterizado que suporta a membrana, que é presa por um *o’ring* de borracha. A pressão em cada um dos lados da membrana é monitorizada, a pressão de alimentação por um sensor de pressão (*S-10 WIKA*, 6 bar, $\pm 0,05\%FS$, p_1) e a pressão de permeado por um outro sensor de pressão absoluta (*MKS e-Baratron*, ref. 628 C, 133 mbar, $0,001\%FS$, p_2). A instalação foi colocada num banho de ar termostaticado ($298,15 \pm 0,05$) K. A temperatura é monitorizada por um multímetro *Agilent*, modelo 34970 com 6 dígitos, através de *software* apropriado da *Agilent BenchLink*. O vácuo é realizado com uma bomba de vácuo da *BOC Edwards*, modelo RV3 de $3,7 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ que permite alcançar um vácuo de 0,08 mbar. A garrafa de gás (oxigénio ou dióxido de carbono) está montada no sistema de forma a permitir o enchimento do depósito da alimentação (D^a) para termostatização do gás, através da válvula v_1 . As válvulas v_2 , v_3 ,

v_4 , v_5 estão montadas no aparelho de forma a puderem ser manipuladas do lado de fora do banho de ar termostatzado para não haver perturbações de temperatura.



Figura 4.7 – Fotografia do aparelho de medida de permeabilidade onde está implementado o método de “time-lag”.

Inicialmente, faz-se vácuo ao sistema (válvula v_2 fechada, válvulas v_3 e v_4 abertas) até garantir uma pressão tão baixa quanto possível, ou seja, que a concentração no lado do permeado seja praticamente nula, $C_0 \sim 0$. Seguidamente, isola-se o vácuo (fechando a válvula v_4 e v_5) e introduz-se gás do depósito de alimentação nos sistema por abertura das válvulas v_2 e v_3 , alimentando-se a membrana com um gás a uma pressão p_1 que é lida no manómetro p_1 . A variação da pressão de permeado em função do tempo é monitorizada por um sensor de pressão (p_2). O fluxo de gás permeado ao longo do tempo ($\Delta Q/\Delta t$) foi calculado a partir da regressão linear do aumento da pressão em função do tempo ($\Delta p_2/\Delta t$) a partir do momento em que se alcançou o estado estacionário. A permeabilidade foi calculada a partir da equação 4.7:

$$P = \frac{V \times \ell}{A \times R \times T \times \Delta P} \times \frac{dp_2}{dt} \quad (4.7)$$

onde V (m^3) é o volume de gás permeado, ℓ (m) é a espessura e A (m^2) é a área activa da membrana, T (K) é a temperatura à qual decorreu o ensaio e $\Delta P = p_1 - p_2$ [62].

5 REFERÊNCIAS

- [1] D. G. Pringer, A. L. Baner, Plastic packaging materials for food: Barrier Function, Mass Transport, Quality Assurance, and Legislation, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [2] J. C. Warner, A. S. Cannon, K. M. Dye, Green Chemistry. *Environ. Impact Asses.* 2004, **24**, 775-799.
- [3] L. Avérous, Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. *J. Macromol. Sci.- Pol. R.* 2004, **44**(3), 231-274.
- [4] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, Comprehensive Cellulose Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [5] E. Sjöström, Wood Chemistry: Fundamentals and Applications, Academic Press, London, 1993.
- [6] R. D. Gilbert, J. F. Kadla, Polysaccharides - cellulose, in Biopolymers from Renewable Resources, D. L. Kaplan (Ed.), Springer, Berlin, 1998.
- [7] D. Klemm, D. Schumann, U. Udhardt, S. Marsch, Bacterial synthesized cellulose - artificial blood vessels for microsurgery. *Prog. Polym. Sci.* 2001, **26**(9), 1561-1603.
- [8] T. Kondo, Hydrogen Bonds in Cellulose and Cellulose Derivatives, in Polysaccharides: structural diversity and functional versatility, S. Dumitriu (Ed.), Marcel Dekker, 2005.
- [9] D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink, A. Bohn, Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew. Chem. Int. Edit.* 2005, **44**(22), 3358-3393.
- [10] R. D. Gilbert, J. F. Kadla, Preparation and Properties of Cellulosic Biocomponent Fibers, in Polysaccharides: structural diversity and functional versatility, S. Dumitriu (Ed.), Marcel Dekker, 2005.
- [11] A. Bohn, H. P. Fink, J. Ganster, M. Pinnow, X-ray texture investigations of bacterial cellulose. *Macromol. Chem. Physic.* 2000, **201**(15), 1913-1921.
- [12] W. Czaja, A. Krystynowicz, S. Bielecki, R. M. Brown, Microbial cellulose - the natural power to heal wounds. *Biomaterials.* 2006, **27**(2), 145-151.

- [13] M. Iguchi, S. Yamanaka, A. Budhiono, Bacterial cellulose - a masterpiece of nature's arts. *J. Mater. Sci.* 2000, **35**(2), 261-270.
- [14] <http://www.res.titech.ac.jp/~junkan/english/cellulose/index.html>. (Acedido a 22 de Fevereiro de 2008).
- [15] C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, M. N. Belgacem, A. Gandini, Controlled heterogeneous modification of cellulose fibers with fatty acids: Effect of reaction conditions on the extent of esterification and fiber properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **100**(2), 1093-1102.
- [16] H.-G. Elias, An Introduction to Plastics, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [17] L. Stroebe, R. Zakia, The Focal Encyclopedia of Photography, Focal Press, Boston, 1993.
- [18] R. L. Wakeman, The Chemistry of Commercial Plastics, Reinhold publishing corporation, New York, 1947.
- [19] J. C. Salamone, Polymeric Materials Encyclopedia, CRC Press, 1996.
- [20] K. J. Edgar, C. M. Buchanan, J. S. Debenham, P. A. Rundquist, B. D. Seiler, M. C. Shelton, D. Tindall, Advances in cellulose ester performance and application. *Prog. Polym. Sci.* 2001, **26**(9), 1605-1688.
- [21] M. N. Belgacem, A. Gandini, The surface modification of cellulose fibres for use as reinforcing elements in composite materials. *Compos. Interface.* 2005, **12**(1-2), 41-75.
- [22] J. A. Trejo-O'Reilly, J. Y. Cavaille, A. Gandini, The surface chemical modification of cellulosic fibres in view of their use in composite materials. *Cellulose.* 1997, **4**(4), 305-320.
- [23] H. S. Kwatra, J. M. Caruthers, B. Y. Tao, Synthesis of Long-Chain Fatty-Acids Esterified onto Cellulose Via the Vacuum Acid Chloride Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992, **31**(12), 2647-2651.
- [24] J. E. Sealey, G. Samaranayake, J. G. Todd, W. G. Glasser, Novel cellulose derivatives 4: Preparation and thermal analysis of waxy esters of cellulose. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* 1996, **34**(9), 1613-1620.
- [25] G. Chauvelon, L. Saulnier, A. Buleon, J. F. Thibault, C. Gourson, R. Benhaddou, R. Granet, P. Krausz, Acidic activation of cellulose and its esterification by long-chain fatty acid. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **74**(8), 1933-1940.
- [26] C. Satgé, B. Verneuil, P. Branland, R. Granet, P. Krausz, J. Rozier, C. Petit, Rapid homogeneous esterification of cellulose induced by microwave irradiation. *Carbohydr. Polym.* 2002, **49**, 373-376.

- [27] C. Vaca-Garcia, M. E. Borredon, Solvent-free fatty acylation of cellulose and lignocellulosic wastes. Part 2: Reactions with fatty acids. *Bioresource Technol.* 1999, **70**(2), 135-142.
- [28] P. Jandura, B. Riedl, B. V. Kokta, Thermal degradation behavior of cellulose fibers partially esterified with some long chain organic acids. *Polym. Degrad. Stabil.* 2000, **70**(3), 387-394.
- [29] D. Pasquini, M. N. Belgacem, A. Gandini, A. A. D. Curvelo, Surface esterification of cellulose fibers: Characterization by DRIFT and contact angle measurements. *J. Colloid Interf. Sci.* 2006, **295**(1), 79-83.
- [30] T. Heinze, T. Liebert, Unconventional methods in cellulose functionalization. *Prog. Polym. Sci.* 2001, **26**(9), 1689-1762.
- [31] D. B. Troy, J. P. Remington, P. Beringer, Remington: The Science and Practice of Pharmacy, Lippincott Williams & Wilkins, 2005.
- [32] M. Chanda, S. K. Roy, Industrial Polymers, Specialty Polymers, and Their Applications, CRC Press, 2008.
- [33] H. P. Fink, P. Weigel, H. J. Purz, J. Ganster, Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions. *Prog. Polym. Sci.* 2001, **26**(9), 1473-1524.
- [34] H. P. Fink, P. Weigel, A. Bohn, Supramolecular structure and orientation of blown cellulosic films. *J. Macromol. Sci. Phys.* 1999, **B38**(5-6), 603-613.
- [35] L. N. Zhang, D. Ruan, J. P. Zhou, Structure and properties of regenerated cellulose films prepared from cotton linters in NaOH/Urea aqueous solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, **40**(25), 5923-5928.
- [36] M. I. Vazquez, J. Benavente, A study of temperature effect on chemical, structural and transport parameters determined for two different regenerated cellulose membranes. *J. Membrane Sci.* 2003, **219**(1-2), 59-67.
- [37] F. Debeaufort, J. A. Quezada-Gallo, A. Voilley, Edible films and coatings: Tomorrow's packagings: A review. *Crit. Rev. Food Sci.* 1998, **38**(4), 299-313.
- [38] R. N. Tharanathan, Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends Food Sci. Tech.* 2003, **14**(3), 71-78.
- [39] J. J. Kester, O. Fennema, Edible films and coatings: A review. *Food Technol.* 1986, **40**(12), 47-59.
- [40] J. M. Krochta, C. Mulder-Johnston, Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technol.* 1997, **51**(2), 61-74.

- [41] E. A. Baldwin, M. O. Nisperoscarriedo, R. A. Baker, Use of edible coatings to preserve quality of lightly (and slightly) processed products. *Crit. Rev. Food Sci.* 1995, **35**(6), 509-524.
- [42] J. W. Rhim, T. H. Shellhammer, Lipid-based edible films and coatings, in *Innovations in Food Packaging*, J. H. Han (Ed.), Elsevier Academic Press, 2005.
- [43] G. L. Robertson, Permeability of thermoplastic polymers, in *Food Packaging: principles and practice*, Marcel Dekker, New York, 1993.
- [44] B. Jasse, A. M. Seuvre, M. Mathlouthi, Permeability and structure in polymeric packaging materials, in *Food Packaging and Preservation*, M. Mathlouthi (Ed.), Blackie Academic and Professional, 1994.
- [45] C. E. Rogers, Permeation of gases and vapours in polymers, in *Polymer Permeability*, J. Comyn (Ed.), Elsevier Applied Science Publishers Ltd., England, 1985.
- [46] B. Pascat, Study of some factors affecting permeability in Food of Packaging and Preservation Theory and Practice, M. Mathlouthi (Ed.), Elsevier Applied Science Publishers Ltd., England, 1986.
- [47] R. J. Ashley, Permeability and plastics packaging, in *Polymer Permeability*, J. Comyn (Ed.), Elsevier Applied Science Publishers Ltd., England, 1985.
- [48] L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Champman and Hall Ltd., 1975.
- [49] C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, A. Gandini, P. Fardim, B. Holmbom, Surface characterization by XPS, contact angle measurements and ToF-SIMS of cellulose fibers partially esterified with fatty acids. *J. Colloid Interf. Sci.* 2006, **301**(1), 205-209.
- [50] Y. Kawano, A. J. M. Logarezzi, X-Ray-Induced Degradation of Regenerated Cellulose Membrane Films. *Polym. Degrad. Stabil.* 1995, **50**(1), 125-130.
- [51] G. Meshitsuka, A. Isogai, Chemical structures of cellulose, hemicelluloses, and lignin, in *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*, D. N.-S. Hon (Eds.), CRC Press, 1995.
- [52] P. Jandura, B. V. Kokta, B. Riedl, Fibrous long-chain organic acid cellulose esters and their characterization by diffuse reflectance FTIR spectroscopy, solid-state CP/MAS C-13-NMR, and X-ray diffraction. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **78**(7), 1354-1365.
- [53] E. Pecoraro, D. Manzani, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, Bacterial Cellulose from *Glucanacetobacter xylinus*: Preparation, Properties and Applications, in *Monomers, Polymers and Composites from renewable Resources*, M. N. Belgacem, A. Gandini (Eds.), Elsevier, 2008.

- [54] A. G. Cunha, C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, A. Gandini, E. Orblin, P. Fardim, Highly hydrophobic biopolymers prepared by the surface pentafluorobenzoylation of cellulose substrates. *Biomacromolecules*. 2007, **8**(4), 1347-1352.
- [55] D. Y. Kim, Y. Nishiyama, S. Kuga, Surface acetylation of bacterial cellulose. *Cellulose*. 2002, **9**(3-4), 361-367.
- [56] ASTM, Standard test methods for water vapor transmission of materials (96-95), in Annual Books of ASTM Standards, 1995.
- [57] V. Morillon, F. Debeaufort, M. Capelle, G. Blond, A. Voilley, Influence of the physical state of water on the barrier properties of hydrophilic and hydrophobic films. *J. Agr. Food Chem.* 2000, **48**(1), 11-16.
- [58] M. Martinpolo, C. Mauguin, A. Voilley, Hydrophobic Films and Their Efficiency against Moisture Transfer .1. Influence of the Film Preparation Technique. *J. Agr. Food Chem.* 1992, **40**(3), 407-412.
- [59] F. Debeaufort, A. Voilley, P. Meares, Water-Vapor Permeability and Diffusivity through Methylcellulose Edible Films. *J. Membrane Sci.* 1994, **91**(1-2), 125-133.
- [60] F. Debeaufort, A. Voilley, Aroma Compound and Water-Vapor Permeability of Edible Films and Polymeric Packagings. *J. Agr. Food Chem.* 1994, **42**(12), 2871-2875.
- [61] Z. Liu, Edible films and coatings from starches, in Innovations in Food Packaging, J. H. Han (Ed.), Elsevier Academic Press, 2005.
- [62] L. Brandao, L. M. Madeira, A. M. Mendes, Mass transport on composite dense PDMS membranes with palladium nanoclusters. *J. Membrane Sci.* 2007, **288**(1-2), 112-122.
- [63] J. Wu, Q. Yuan, Gas permeability of a novel cellulose membrane. *J. Membrane Sci.* 2002, **204**(1-2), 185-194.
- [64] J. Bras, C. Vaca-Garcia, M. E. Borredon, W. Glasser, Oxygen and water vapor permeability of fully substituted long chain cellulose esters (LCCE). *Cellulose*. 2007, **14**(4), 367-374.
- [65] F. Z. Khan, M. Shiotsuki, Y. Nishio, T. Masuda, Synthesis, characterization, and gas permeation properties of t-butylcarbammates of cellulose derivatives. *J. Membrane Sci.* 2008, **312**(1-2), 207-216.
- [66] V. Bursíková, P. St'ahel, Z. Navrátil, J. Bursík, J. Janca, Surface Energy Evaluation of Plasma Treated Materials by Contact Angle Measurement, Masaryk University, Brno, 2004,.